



**Universidade de  
Aveiro**  
Ano 2011

Departamento de Engenharia Cerâmica e  
do Vidro

**Hugo Tiago Carolo  
Fonseca**

**Quantificação de fases por difração de raios X dum  
cerâmico**





**Universidade de  
Aveiro**  
Ano 2011

Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro

**Hugo Tiago Carolo  
Fonseca**

**Quantificação de fases por difração de raios X dum  
cerâmico**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor Pedro Manuel Lima de Quintanilha Mantas, Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro.



## **o júri**

Presidente

**Prof.<sup>a</sup> Doutora Ana Maria Bastos da Costa Segadães**

Professor Associada com Agregação do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro

Vogais

**Engenheiro Augusto Vaz Serra e Sousa,**

Administrador do Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro (CTCV)

**Prof. Doutor Augusto Luís Barros Lopes**

Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro

**Prof. Doutor Pedro Manuel Lima de Quintanilha Mantas**

Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro (orientador)



## **Agradecimentos**

Ao Professor Pedro Manuel Lima de Quintanilha Mantas pela permanente disponibilidade demonstrada e excelente orientação, sem a sua ajuda este trabalho não teria sido possível.

Aos responsáveis técnicos do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro, por todo o apoio técnico, indispensável para a realização deste trabalho.

Ao Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro pela utilização das suas instalações.

Aos meus pais, irmã e avós por todo o carinho e apoio que sempre me deram ao longo da minha vida.

A todos os meus amigos pelo apoio e suporte ao longo destes anos.

A todos os meus sinceros agradecimentos!





**palavras-chave**

Cerâmico tradicional, quantificação de fases, difração de raios X, microestrutura, alumina, sílica, mulite.

**resumo**

O desenvolvimento de métodos rápidos e eficazes de análise de fases para a caracterização dos materiais e a compreensão do seu desempenho é uma tarefa necessária e importante.

A difractometria de raios X é um método direto de análise qualitativa e quantitativa de fases de materiais policristalinos. A sua aplicação na análise qualitativa é muito diversificada; a sua aplicação como técnica quantitativa é, no entanto, pouco comum, dadas as dificuldades envolvidas no desenvolvimento de métodos quantitativos.

O presente trabalho teve por objetivo quantificar as fases cristalinas presentes num cerâmico tradicional aplicando a análise difractométrica de raios X em conjunto com o método de padrão interno. Prepararam-se várias amostras a partir de misturas com diferentes frações ponderais de cada uma das fases puras estudadas (sílica, mulite e uma fase vítrea apropriada). A cada uma das misturas preparadas (de massa 2 g) adicionou-se 1 g de padrão interno, tendo sido utilizado para o efeito o fluoreto de cálcio,  $\text{CaF}_2$ .

As curvas de calibração foram utilizadas para quantificar uma amostra de argila queimada (chamote). Posteriormente o valor desses resultados foram comparados com a quantificação de quartzo obtida por dilatometria e da fase vítrea pela análise microestrutura obtida por microscopia eletrónica de varrimento e espectroscopia por dispersão de energia de raios X.

**keywords**

Traditional ceramic, microstructure, X-ray diffraction, quantitative phase, alumina, quartz, mullite.

**abstract**

The development of rapid and effective methods in the analysis phase for material characterization and understanding in their performance is a necessary and important task.

The X-ray diffraction is a direct method for qualitative and quantitative phases of polycrystalline material. Their application in qualitative analysis is a very diverse, but their application as quantitative technique is unusual, given the difficulties involved in the development of quantitative methods.

The present work aims to study the quantitative analysis by X-ray diffraction together with internal standard method of crystalline phases present in a traditional ceramic. Several samples were prepared from mixtures with different weight fractions of each of the pure phases studied (quartz, mullite and an glass phase). To each of the prepared mixtures (with 2 g was added 1 g), calcium fluoride, ( $\text{CaF}_2$ ) as internal standard.

The calibration curves were used to quantify a sample of fired clay, then the value of these results was compared with the quantification of quartz obtained by dilatometry and the glass phase obtained by microstructural analysis by scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy.

# Índice

## Índice

ÍNDICE DE TABELAS.....	II
ÍNDICE DE FIGURAS .....	V
LISTA DE ABREVIATURAS .....	VII
I - INTRODUÇÃO.....	1
1. CERÂMICOS TRADICIONAIS.....	2
1.1. PRINCIPAIS CONSTITUINTES.....	3
1.1.1. SÍLICA. ....	3
1.1.2. ALUMINA.....	5
1.1.3. MULITE.....	6
2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	8
2.1. RAIOS X. ....	8
2.2. MÉTODO EXPERIMENTAL.....	11
2.2.1. MÉTODO DOS PÓS. ....	11
2.2.1.1. CÂMARA DE PÓS OU DE DEBYE – SCHERRER. ....	11
2.2.1.2. DIFRATÓMETRO DE RAIOS X.....	12
2.2.2. SELEÇÃO DE RADIAÇÃO MONOCROMÁTICA. ....	14
2.2.3. INTENSIDADE DE DIFRAÇÃO. ....	15
2.2.4. FATORES QUE AFETAM NO PADRÃO DE DIFRAÇÃO.....	18
2.2.4.1. FATORES FÍSICOS E INSTRUMENTAIS. ....	18
2.2.4.2. ALTERAÇÕES AO PADRÃO DE DIFRAÇÃO POR CARACTERÍSTICAS DA AMOSTRA.....	19
3. QUANTIFICAÇÃO DE FASES. ....	22
3.1. ANÁLISE QUANTITATIVA POR DRX. ....	23
3.2. MÉTODO DE DIFRAÇÃO-ABSORÇÃO.....	24
3.3. MÉTODO DO PADRÃO INTERNO.....	25
3.4. MÉTODO DAS RELAÇÕES DE INTENSIDADE DE REFERÊNCIA (RIR). ....	26
3.5. MÉTODO DE RIETVELD. ....	28
II - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	31
1. SUBSTÂNCIAS UTILIZADAS. ....	31
2. PREPARAÇÃO DAS MISTURAS.....	31
3. MISTURAS DE CALIBRAÇÃO USADAS.....	31
4. ANÁLISE DAS AMOSTRAS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	32
5. DILATOMETRIA. ....	32
6. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA CERÂMICA PARA OBSERVAÇÃO MICROSCÓPICA.....	32
III - RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	33
IV - CONCLUSÃO E TRABALHO FUTURO .....	73
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	75
ANEXO 1.....	77

## Índice de tabelas

Tabela 1 – Características dos ânodos mais comuns .....	14
Tabela 2 - Quantidade de cada uma das fases puras estudadas para o traçado das curvas de calibração. ....	32
Tabela 3 – Condições de varrimento para as reflexões selecionadas para a fase de alumina. ....	42
Tabela 4 - Condições de varrimento para as reflexões selecionadas para a fase de fluoreto de cálcio. ....	43
Tabela 5 - Resultados experimentais obtidos para o traçado da curva de calibração de alumina..	43
Tabela 6 – Condições de varrimento para as reflexões selecionadas para a fase de alumina na mulite. ....	45
Tabela 7 – Condições de varrimento para as reflexões selecionadas para a fase de fluoreto de cálcio. ....	46
Tabela 8 – Condições de varrimento para as reflexões selecionadas para a fase de mulite para os diferentes teores em mulite. ....	52
Tabela 9 - Condições de varrimento para as reflexões selecionadas para a fase de fluoreto de cálcio para os diferentes teores em mulite.....	53
Tabela 10 - Resultados experimentais obtidos para o traçado da curva de calibração da mulite ..	53
Tabela 11 – Condições de varrimento para as reflexões selecionadas para a fase de mulite.....	55
Tabela 12 – Condições de varrimento para as reflexões selecionadas para a fase fluoreto de cálcio. ....	56
Tabela 13 – Condições de varrimento para as reflexões selecionadas para a fase de quartzo.....	63
Tabela 14 – Condições de varrimento para as reflexões selecionadas para a fase de fluoreto de cálcio. ....	64
Tabela 15 - Resultados experimentais obtidos para o traçado da curva de calibração da quartzo.	65
Tabela 16 – Condições de varrimento para as reflexões selecionadas para a fase de sílica na chamote. ....	67
Tabela 17 – Condições de varrimento para as reflexões selecionadas para a fase de fluoreto de cálcio. ....	67
Tabela 18 – Composição global da chamote.....	71
Tabela 19 – Características das substâncias analisadas neste trabalho. ....	77

# Índice de figuras

Figura 1 – Representação esquemática dum tetraedro de $[\text{SiO}_4]$ [6].	4
Figura 2 – Estrutura em camada dos silicatos encontrada em argilas: a), b), c) vista projetadas em diversas perpectivas [6].	4
Figura 3 – Quartzo [7].	5
Figura 4 – Diagrama das transformações polimórficas da sílica [7].	5
Figura 5 – Célula unitária do corundo, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . $A_i$ são os eixos da base hexagonal [9].	6
Figura 6 - Representação esquemática da estrutura cristalina da mulite [10].	7
Figura 7 – Aparelho experimental utilizado por por Röntgen em 1895 [12].	8
Figura 8 – Esquema de um tubo de produção de raios X [3, 12].	9
Figura 9 - Esquema para a dedução da lei de Bragg [13].	10
Figura 10 - Câmara de pós ou de Debye – Scherrer [15].	12
Figura 11 – Geometria Bragg – Brentano de um difratómetro de raios X [15].	13
Figura 12 – Ilustração do caráter direcional descontínuo da difração de raios X por um cristal: os máximos de intensidade (reflexões $h,k,l_i$ ) ocorrem segundo direções bem definidas, expressas por ângulos $2\theta_i$ [16].	15
Figura 13 – Alargamento da gama de valores de $\theta$ para os quais se regista difração [16].	16
Figura 14 – Análise granulométrica das substâncias utilizadas para a realização deste trabalho: a) vidro, b) fluoreto de cálcio, c) alumina, d) quartzo, e) mulite.	34
Figura 15 – Difractograma da chamote com a identificação das fases utilizadas para a análise quantitativa.	36
Figura 16 - Difractograma da padrão de mulite.	37
Figura 17 - Difractograma da mistura de $\text{CaF}_2$ , a) 5, b) 7, c) 10, d) 13, e) 17, f) 20 %, em peso de alumina (alumina + vidro).	41
Figura 18 - Curva de calibração para a alumina. A equação da reta obtida por ajuste aos pontos experimentais é apresentada na figura.	44
Figura 19 - Espetro de DRX da amostra de mulite com o padrão interno na razão de 2:1.	45
Figura 20 – Difractograma da mistura de $\text{CaF}_2$ , com a) 7, b) 10, c) 13, d) 15, e) 17, f) 21, g) 25, h) 28, i) 31, j) 35% em peso de mulite (mulite + vidro).	51
Figura 21 - – Curva de calibração da mulite. A equação da reta obtida é apresentada na figura.	54
Figura 22 – Espetro de DRX da amostra de chamote com o padrão interno fluoreto de cálcio na razão 2:1, respetivamente.	55

Figura 23 – Difractogramas da mistura de $\text{CaF}_2$ , com a) 5, b) 7, c) 10, d) 13, e) 17, f) 20, g) 25, h) 28, i) 31, j) 35 e k) 40 %, em peso de quartzo (quartzo + vidro). ....	62
Figura 24 – Curva de calibração do quartzo. A equação da reta obtida é apresentada na figura...	66
Figura 25 – Expansão térmica das fases polimórficas da sílica [7].....	68
Figura 26 – Dilatometria da amostra da chamote. ....	69
Figura 27 – Microestrutura da chamote cozida a 1200 °C.....	70
Figura 28 – Análise de área por EDS da chamote. ....	71
Figura 29 – Diagrama de fases do sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ [28, 29]. ....	72

## Lista de abreviaturas

$\Lambda$	Comprimento de onda de radiação
EDS	Espectroscopia de dispersão de energia de raios X
$I_0$	Intensidade de radiação que incide na amostra
$I$	Intensidade de radiação que emerge na amostra
$M_v$	Material vítreo
P.R.	Perda ao rubro
ATD	Análise térmica diferencial
DRX	Difração de raios X
SEM	Microscopia eletrónica de varrimento
$I(hkl)$	Intensidade da reflexão hkl
$I'$	Intensidade do feixe incidente
$R$	Distancia da amostra ao detetor
$\mu_s$	Coeficiente de absorção linear da amostra
$V_\alpha$	Fração volúmica da fase $\alpha$
$M_{hkl}$	Multiplicidade da reflexão hkl da fase $\alpha$
$v_\alpha$	Volume da célula unitária da fase $\alpha$
$2\theta_m$	Ângulo de difração do monocromador
$F_{(hkl)\alpha}$	Fator de estrutura da reflexão hkl da fase $\alpha$





# I - Introdução

A ciência e a tecnologia cerâmica englobam o estudo e a obtenção de materiais cerâmicos processados a partir de matérias-primas naturais ou sintéticas que, após conformação na forma desejada, sofrem um tratamento térmico (cozedura), que lhes atribui as propriedades finais requeridas para serem posteriormente utilizados [1].

Sabendo que as propriedades finais de um dado produto são consequência direta da sua composição química, das matérias-primas usadas e do tipo de processamento, pode obter-se materiais cerâmicos para diferentes tipos de aplicações. Em termos das matérias-primas usadas, os cerâmicos podem ser divididos em dois grandes grupos: o dos cerâmicos tradicionais e o dos cerâmicos técnicos [1].

No que diz respeito aos cerâmicos tradicionais, as matérias-primas dividem-se em três grandes grupos: plastificantes, constituídos maioritariamente por minerais de argilas responsáveis pela plasticidade, fundentes, que permitem o desenvolvimento de um líquido entre as partículas promovendo o transporte de matéria durante a cozedura, e os inertes, sendo constituídos pelos materiais que “não reagem” durante a secagem e início da cozedura do produto, evitando a retração excessiva por parte das argilas durante a secagem. Os três componentes básicos dos cerâmicos tradicionais são assim a argila, a areia e o feldspato. O principal componente do material cerâmico, a argila é essencialmente constituída por aluminossilicatos hidratados com pequenas quantidades de outros óxidos, que fornecem as propriedades plásticas (deformabilidade) necessárias à conformação do material antes da cozedura, é o principal componente do material cerâmico. A areia, que é fundamentalmente constituída por sílica, tem elevado ponto de fusão e é o componente refratário dos cerâmicos tradicionais. O feldspato é o fundente que possui uma baixa temperatura de fusão dá origem, quando a mistura cerâmica é cozida, a um vidro que liga entre si os componentes mais refratários [1].

Após cozedura, estas matérias-primas produzem uma microestrutura responsável, em conjunto com a composição química, pelas propriedades dos materiais. Estes sistemas são, geralmente, polifásicos e contém porosidade, pelo que é fundamental para o controlo de fabrico caracterizar estas fases e a densidade do cerâmico [2].

A difração de raios X é um método de análise muito utilizado na caracterização de estrutura dos materiais. Este método possibilita a análise qualitativa e quantitativa de fases

presentes e a determinação do grau de cristalinidade dos materiais. A análise quantitativa de mistura de fases por difração de raios X tem sido aplicada desde 1925, quando foi usada para a determinação de mulite em cerâmica refractária [3]. Até 1950 os dados eram obtidos por câmaras, onde o sistema de detecção dos feixes difratados eram filmes fotográficos. Entre 1950 e 1960 foram desenvolvidos os primeiros difratómetros com contadores de fotões. A técnica tornou-se uma ferramenta analítica importante nas últimas décadas, quando o controlo de qualidade industrial e a pesquisa de materiais avançou significativamente. Além disso, foram desenvolvidos difratómetros (de pós) automáticos que permitem a obtenção de dados com rapidez e eficiência. A automatização destes equipamentos começou na década de 70, sendo implantada em 1980 [4]. A quantificação de fases é uma etapa fundamental na caracterização da microestrutura, propriedades e aplicações de um material cerâmico e baseia-se no cálculo das intensidades integradas dos picos de difração. As intensidades integradas de cada fase na mistura são proporcionais à quantidade presente na mistura. A partir destes princípios, foram desenvolvidos vários métodos de análise quantitativa de fases, tais como: o método de difração – absorção, o método de Rietveld, o método de relação de intensidade e o método de padrão interno [5]. A eficiência destes métodos depende, no entanto, de medidas de intensidades de difração e da utilização de padrões para construção de curvas de calibração. A precisão da obtenção dos valores de intensidades integradas é dificultada pela sobreposição de picos, que ocorre com frequência nos padrões de difração, sendo a avaliação incorreta das intensidades integradas uma importante fonte de erro na quantificação das fases.

## **1. Cerâmicos tradicionais.**

Os cerâmicos tradicionais são baseados em matérias-primas naturais, predominantemente de natureza argilosa. O solo de natureza argilosa apresenta plasticidade, isto é, ao ser misturado com água adquire a forma desejada por ação de forças externas, a qual se mantém após secagem e cozimento. A argila é um conjunto de minerais composto principalmente de silicatos de alumínio hidratados [1].

A sílica,  $\text{SiO}_2$ , constitui em geral 40 a 80% do total da matéria-prima e a alumina,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 10 a 40 %, sendo os dois óxidos os principais constituintes de um cerâmico tradicional.

As argilas possuem água de absorção ou de plasticidade, adsorvida à superfície das partículas, e água de constituição, que compõe a rede cristalina do mineral. Algumas argilas possuem água zeolítica, com as suas moléculas intercaladas nos vazios da rede cristalina. O calor fornecido pelo forno durante o processo de cozimento elimina todos os tipos de água presente nas argilas. A água de absorção é eliminada a temperaturas entre 100° e 110 °C, e a zeolítica, entre 300° e 400 °C. Ambos os fenómenos são reversíveis, já que a estrutura cristalina ainda não foi alterada e o material pode novamente hidratar-se. A água de constituição é eliminada a temperaturas entre 500° e 700 °C, dependendo do tipo de argila (caulinítica, montmorilonítica ou ilítica), alterando a estrutura do material [6].

Entre 900° e 1000°C, a estrutura cristalina transforma-se; é quando a sílica e a alumina se recombinaem e se cristalizam, formando novos materiais. A formação de vidro no interior da cerâmica, pela fusão da sílica livre (1200 °C) reagindo com os fundentes com posterior solidificação, contribui para a estabilidade estrutural das cerâmicas, principalmente os com elevado grau de vitrificação [6].

## **1.1. Principais constituintes.**

### **1.1.1. Sílica.**

A sílica refere-se aos compostos de dióxido de silício,  $\text{SiO}_2$ , nas suas várias formas. É uma matéria-prima vulgar, usada profusamente na indústria cerâmica. A rocha de quartzo é a forma natural de sílica, permitindo a obtenção do pó de sílica com elevada pureza (tipicamente, 99,9%). A areia, o arenito e o quartzito contêm várias impurezas (10%). Nesses materiais naturais, a sílica na forma de quartzo  $\alpha$  é a forma mais estável.

A estrutura da sílica consiste numa rede tridimensional baseada na partilha de iões de oxigénio dos tetraedros de  $[\text{SiO}_4]$  (um átomo de Si coordenado tetraedricamente por átomos de O, como se mostra na Figura 1). Quando esses tetraedros se arranjam de maneira regular, forma-se uma estrutura cristalina (Figura 2), que pode apresentar-se sob as três formas polimórficas, o quartzo, a tridimite e a cristobalite [7]. As transformações polimórficas envolvem mudanças de volume, que podem apresentar efeitos desfavoráveis nalguns processos e nas propriedades dos produtos. As transformações ocorrem a altas temperaturas, resultando num aumento de volume e numa consequente mudança de

densidade. Todas as transformações polimórficas da sílica exibem efeitos de diferenças de entalpia nas curvas de análise térmica diferencial (ATD) [8].

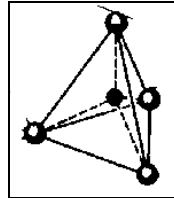


Figura 1 – Representação esquemática dum tetraedro de  $[\text{SiO}_4]$  [6].

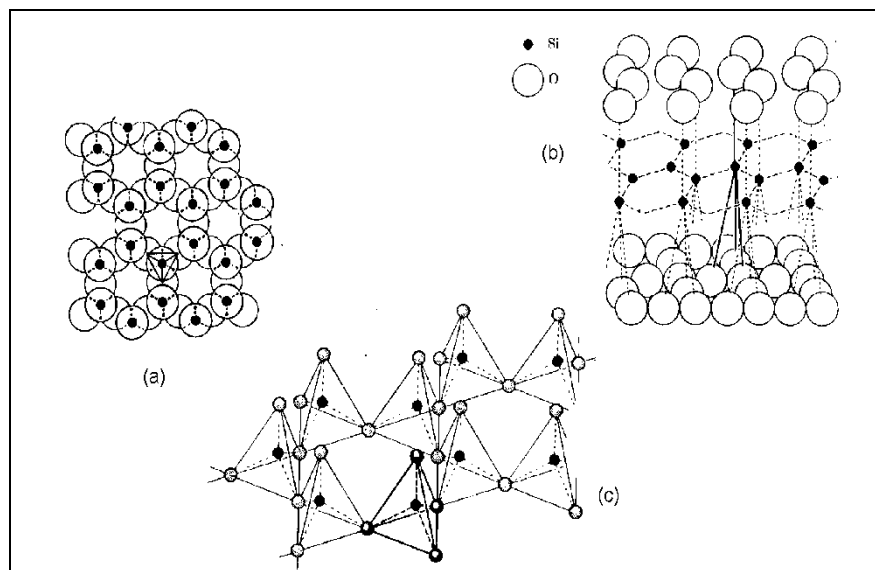


Figura 2 – Estrutura em camada dos silicatos encontrada em argilas: a), b), c) vista projetadas em diversas perspectivas [6].

Essas estruturas apresentadas pela sílica são abertas, isto é, os átomos não estão densamente compactados. As sílicas cristalinas possuem consequentemente densidades relativamente baixas. O quartzo  $\alpha$  é a forma termodinamicamente estável de sílica cristalina nas condições ambientais (Figura 3). Quando aquecido a  $573\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sofre uma

transformação de fase reversível, da forma quartzo  $\alpha$  para quartzo  $\beta$ , acompanhada com um aumento de volume. A grande maioria da sílica cristalina natural existe como quartzo  $\alpha$ ; as outras formas existem como formas metaestáveis. A estabilidade dos polimorfos da sílica está relacionada com a temperatura e pressão. A nomenclatura usada é  $\alpha$  para uma fase de baixa temperatura e para  $\beta$  fase de alta temperatura. A tridimite e a cristobalite são formadas a altas temperaturas. Na Figura 4 apresenta-se o diagrama das temperaturas às quais se observa as transformações polimórficas da sílica mais importantes para a indústria cerâmica.



Figura 3 – Quartzo [7].

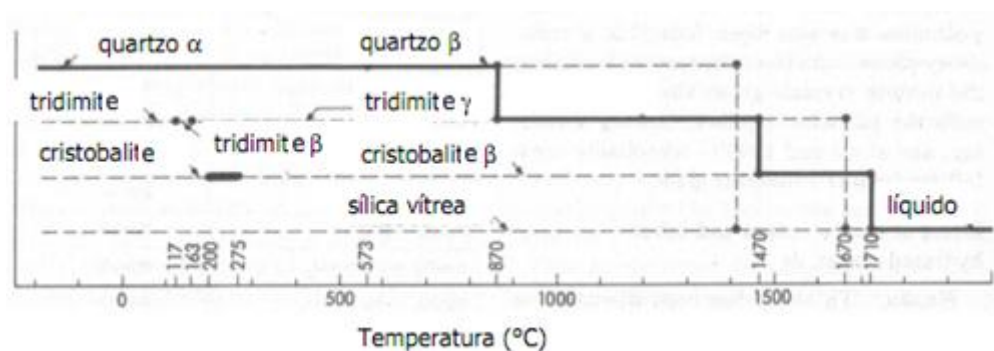


Figura 4 – Diagrama das transformações polimórficas da sílica [7].

### 1.1.2. Alumina.

A alumina é um óxido de alumínio que ocorre sob duas formas. A forma estável à temperatura e pressão ambiente, a  $\alpha$ -alumina, é constituída por cristais hexagonais ou

rômnicos. É um dos materiais conhecidos mais duros (valor 9 na escala de Mohs) e largamente utilizado como abrasivo, tanto na forma natural (corundo), como sintética. A sua natureza refractária faz com que o tijolo de alumina seja um material ideal para o revestimento de fornos. A  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  é um material inerte, com alto ponto de fusão ( $2045^\circ\text{C}$ ), bom isolante elétrico e densidade  $3,97\text{ gcm}^{-3}$ . A estrutura da  $\alpha$ -alumina é composta por unidades octaédricas de  $[\text{AlO}_6]$  que compartilham faces, além de arestas e vértices, formando uma estrutura tridimensional (Figura 5) [9].

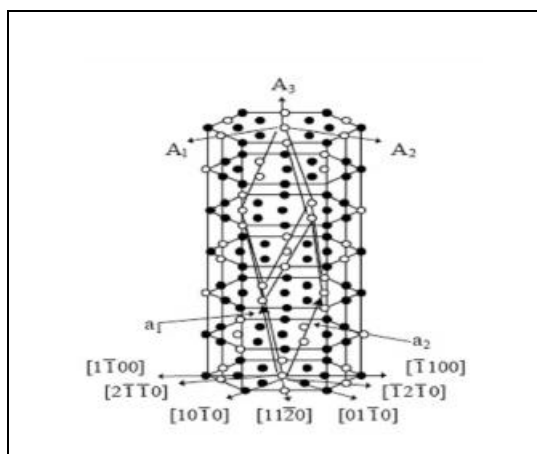


Figura 5 – Célula unitária do corundo,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .  $A_i$  são os eixos da base hexagonal [9].

### 1.1.3. Mulite.

A mulite é a única fase cristalina estável dentro do sistema binário  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{ – SiO}_2$ . É uma fase não-estequiométrica, com uma gama de solução sólida que pode variar de:  $3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$  (mulite 3:2) e  $2\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$  (mulite 2:1) [10].

A mulite de composição 3:2 foi assim denominada após a sua descoberta na ilha de Mull, na costa oeste da Escócia, sendo no entanto muito rara na natureza. Devido a esse facto, os corpos cerâmicos desse material são produzidos pela calcinação de minerais dos aluminossilicatos que contêm sílica e alumina nas suas estruturas, mas com um nível de impurezas considerável. Mesmo utilizando a técnica sol – gel para a produção de pós  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$  com elevada homogeneidade química e partículas muito finas, há a

necessidade do uso de alta temperatura no tratamento térmico, por volta de 1650 °C, para se alcançar uma homogeneidade global da mulite estequiométrica [11].

A mulite apresenta numerosas aplicações no campo da cerâmica avançada, estrutural e funcional, devido às suas propriedades termomecânicas, tais como baixa expansão térmica ( $4,5 - 5,6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ), baixa condutividade térmica, alto ponto de fusão ( $> 1800 \text{ } ^\circ\text{C}$ ), excelente resistência à fluência, boa estabilidade química, boa resistência ao choque térmico e densidade baixa ( $3,16\text{-}3,22 \text{ gcm}^{-3}$ ) [10].

No campo das cerâmicas tradicionais, a mulite é um material muito importante devido à sua ocorrência como o principal constituinte de porcelanas, grés e refratários. A estrutura cristalina da mulite é ortorrômbica, constituída por cadeias octaédricas,  $[\text{AlO}_6]$ , dispostas ao longo do eixo c, compreendendo os vértices das células e o seu centro. Esses octaedros  $[\text{AlO}_6]$  partilham os vértices com vizinhos octaedros e são interligados por tetraedros de  $[\text{SiO}_4]$ , formando cadeias duplas e dispendo-se paralelamente ao eixo c (Figura 6) [10].

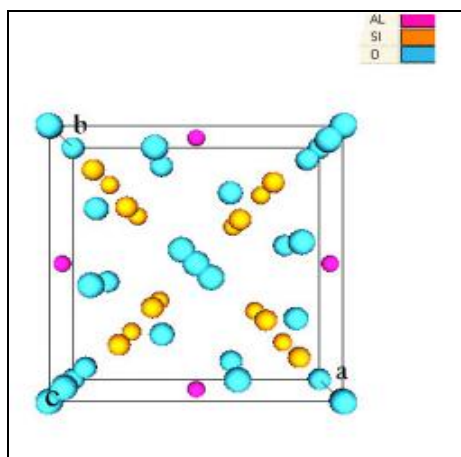


Figura 6 - Representação esquemática da estrutura cristalina da mulite [10].

As mulites naturais formam-se num intervalo muito estreito de composições, entre 57 a 60 % molar em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (69,0 a 71,8 % em peso de alumina), enquanto que as mulites sintéticas estáveis têm uma composição química que varia entre 71,8 e 74,0 % em peso de

$\text{Al}_2\text{O}_3$  (60,0 a 62,1 % molar em alumina), revelando assim a diversidade das mulites existentes [11].

## 2. Difração de raios X.

### 2.1. Raios X.

Os raios X foram descobertos acidentalmente por Wilhelm Conrad Röntgen na Universidade de Würzburg em 8 de Novembro de 1895. Röntgen trabalhava com tubos de raios catódicos em vácuo de Hittorf – Crookes (figura 7) e observou um tipo de radiação nova que denominou de raios X [12].

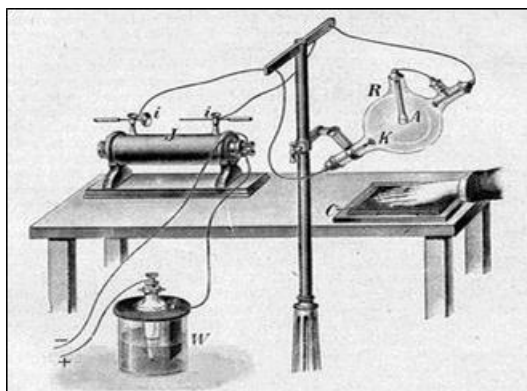


Figura 7 – Aparelho experimental utilizado por Röntgen em 1895 [12].

Quando um alvo metálico (Cu, Mo, W) fechado numa cápsula em vácuo (Figura 8) é bombardeado com elétrons acelerados, há emissão de raios X. Os elétrons são emitidos por um filamento aquecido pela passagem de corrente elétrica (efeito de Joule) e são acelerados pela aplicação de uma diferença de potencial.



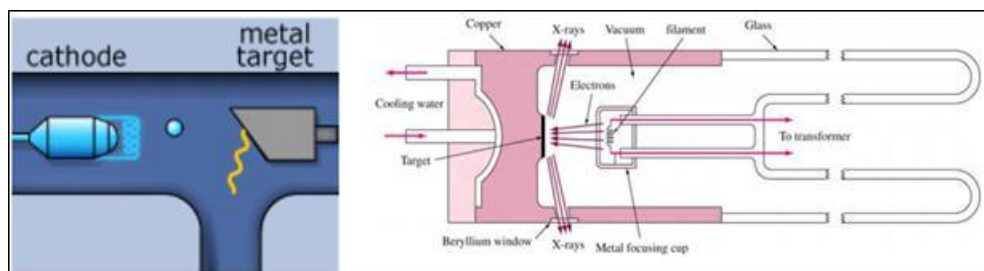


Figura 8 – Esquema de um tubo de produção de raios X [3, 12].

Os raios X é uma radiação eletromagnética como a luz visível, mas com comprimento de onda menor. A energia do fóton X é comparável à energia de ligação dos níveis eletrônicos mais profundos do átomo.

Somente em 1912, dezassete anos após a descoberta da radiação X, foram usados no estudo de cristais, por sugestão de Max von Laue. Com estes estudos, deu-se um grande avanço na cristalografia estrutural e na identificação mineralógica, uma vez que estes permitem um estudo qualitativo e quantitativo das diferentes fases cristalinas, tanto de misturas de substâncias naturais e sintéticas como de uma única substância [12].

Quando os raios X interatuam com a matéria sob determinadas condições, pode haver ocorrência de difração, resultante de cada elétron do átomo ser excitado e atuar como uma fonte secundária de ondas esféricas. As ondas de raios X emitidas interferem entre si dando origem a interferências construtivas e destrutivas, consoante o atraso de fase, de modo que nas interferências construtivas há aumento das intensidades e nas interferências destrutivas há uma diminuição ou mesmo extinção da intensidade.

A difração de raios X é o resultado da interação entre um feixe de raios X incidente num material e os elétrões dos átomos seus constituintes, relacionada com o espalhamento coerente dessa interação. A incidência de raios X sobre um átomo provoca a dispersão da radiação em todas as direções. A interferência construtiva dos raios X dispersos, pelos vários átomos, dá origem a difração. Só ocorrerá, interferência construtiva, se a distância extra percorrida por cada feixe for múltiplo inteiro do comprimento de onda,  $\lambda$ . Por exemplo, o feixe difratado pelo segundo plano de átomos na Figura 9 percorre uma distância  $\overline{PO} + \overline{OQ}$  a mais do que o feixe difratado pelo primeiro plano de átomos. Assim, a condição para que ocorra interferência construtiva é a relação entre o ângulo de difração,  $\theta$ , e a distância entre os planos que a originaram,  $d$ :

$$\overline{PO} + \overline{OQ} = n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.1)$$

onde  $\lambda$  corresponde ao comprimento de onda do feixe incidente e  $n$  é a ordem de difração.

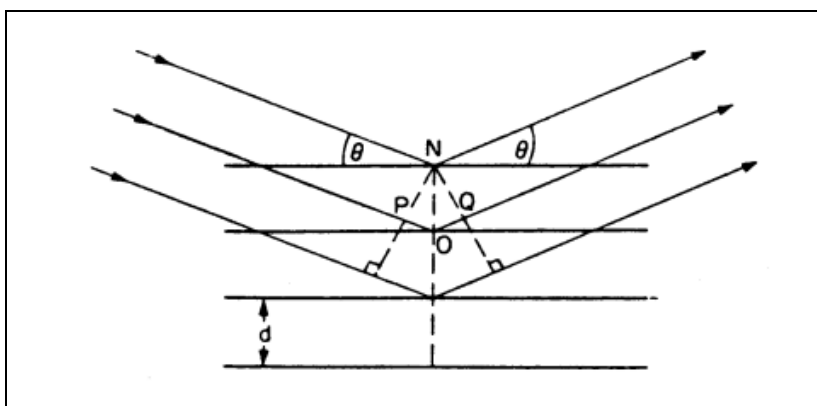


Figura 9 - Esquema para a dedução da lei de Bragg [13].

Se a lei de Bragg não for satisfeita, o máximo de difração não ocorre. A intensidade do feixe difratado depende de vários fatores tais como a densidade atômica do plano em questão, natureza dos átomos que o compõe, número de planos, ângulos de incidência e temperatura [14].

Cada substância cristalina tem um difractograma específico a partir do qual ela pode ser identificada, mesmo quando na sua composição exista misturas de várias fases cristalinas.

A difração de raios X é uma técnica que, por si só, fornece informações amplas, precisas e detalhadas quanto à qualificação, caracterização e quantificação dos minerais presentes numa amostra. Além disso, é uma técnica de análise não destrutiva, rápida e muito versátil. A DRX tem apenas o obstáculo de não se poder aplicar a minerais não cristalinos ou com cristalinidade incipiente.

## **2.2. Método experimental.**

Os parâmetros experimentais na difração de raios X são determinados pela lei de Bragg. O comprimento de onda e o ângulo de difração podem ser alterados experimentalmente; as condições de difração só serão, no entanto, cumpridas se uma das variáveis for fixa. A seleção do parâmetro variável determina a utilização do método de difração de raios X: o ângulo  $\theta$  fixo e  $\lambda$  variável é utilizado no método de Laue; o ângulo  $\theta$  variável e  $\lambda$  fixo caracterizam o método de rotação ou método dos pó. Só o último método referido é utilizado nos estudos de materiais policristalinos.

### **2.2.1. Método dos pó.**

O método dos pó foi criado independentemente em 1916 por Debye e Scherrer na Alemanha e em 1917 por Hull nos Estados Unidos para estudar a estrutura cristalina dos policristais. Este método é o mais utilizado e é o que tem demonstrado maiores vantagens no estudo de policristais. O método envolve a difração da radiação X monocromática por uma amostra que é reduzida a pó muito fino, ficando assim constituída por um grande número de cristalites com orientações diferenciadas. O método regista, para cada grupo de feixes difratados por um dado plano atómico, o ângulo  $\theta$  e, através da relação de Bragg, as distâncias interplanares. Os dois equipamentos mais utilizados no método do pó são a câmara de Debye – Scherrer e o difratómetro de pó [13].

#### **2.2.1.1. Câmara de pó ou de Debye – Scherrer.**

A câmara de Debye – Scherrer, Figura 10, compreende um dispositivo cilíndrico no qual a amostra em pó é acondicionada num capilar posicionado bem no centro, sobre o qual é focalizado um feixe de raios X. A partir da amostra são então gerados cones de difração e uma parcela destes sensibiliza um filme fotográfico posicionado na parede interna da câmara, possibilitando o registo dos raios X difratados de  $0^\circ$  até  $180^\circ$  (em termos de  $2\theta$ ).

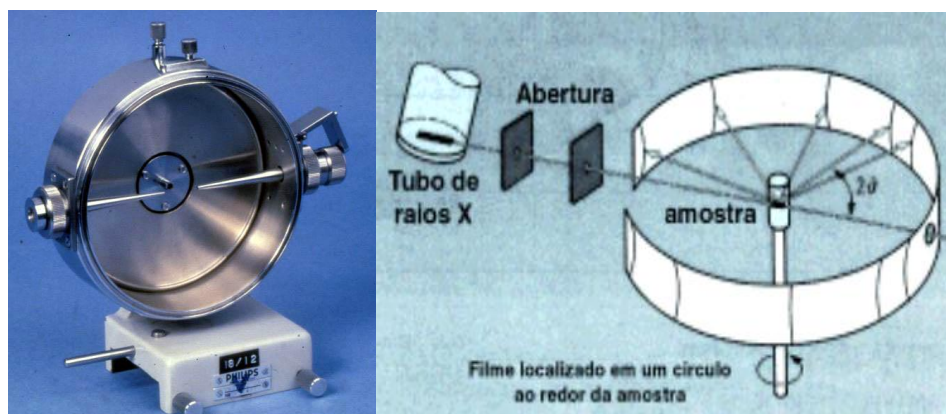


Figura 10 - Câmara de pós ou de Debye – Scherrer [15].

Esta técnica foi bastante utilizada até aos anos 80 do séc. XX. A sua utilização hoje é bastante restrita, estando limitada a situações em que é crítica a disponibilidade da amostra (<100 mg) [15].

#### 2.2.1.2. Difratómetro de raios X.

Até ao final da década de 1990, os difratómetros comerciais utilizavam a geometria de Bragg – Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ) [15]. Estes difratómetros são constituídos basicamente por um tubo de raios X, um porta-amostra onde incide a radiação e um detetor móvel. Em alguns equipamentos modernos a geometria mantém-se, com a diferença de que a amostra se posiciona horizontalmente, sendo movimentados o tubo e o detetor no círculo do goniómetro (configuração Bragg – Brentano  $\theta$ - $\theta$ ). A Figura 11 apresenta um difratómetro com uma configuração clássica de Bragg – Brentano constituída por um goniómetro horizontal ( $\theta$ - $2\theta$ ).

O goniómetro, acoplado aos acessórios de receção do feixe difratado, move-se com velocidade angular ( $2\theta$ /passo) sobre o eixo P e a rotação da amostra (E) com metade desta velocidade angular ( $\theta$ /passo). O raio do círculo do goniómetro é fixo, apresentando iguais distâncias do tubo gerador de raios X à amostra e da amostra à fenda de receção “D” ( $LP = PD$ ). O plano do círculo focal contém os raios incidentes e difratados, isto é, a fonte, a amostra e a fenda de receção.

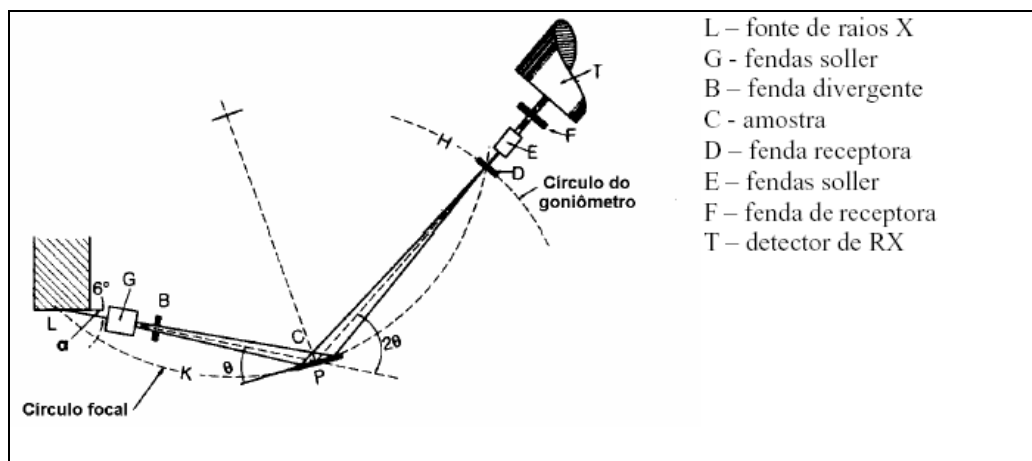


Figura 11 – Geometria Bragg – Brentano de um difratômetro de raios X [15].

A partir da fonte, os raios X atravessam a fenda Soller ou colimadores paralelos (G), a fenda de divergência (B) e irradiam a superfície da amostra (C). Os raios difratados segundo um determinado ângulo  $2\theta$  convergem para a fenda de recepção (D). Antes ou depois da fenda de recepção pode ser colocado um segundo conjunto de colimadores de placas paralelas (E) e uma fenda de recetora (F) [15].

As distâncias interplanares, bem como as densidades dos átomos ao longo de cada plano cristalino são características específicas e únicas de cada substância cristalina. Da mesma forma o padrão difractométrico por ela gerado é equivalente à impressão digital do material.

Um difractograma consiste num registo da intensidade de raios difratados versus o dobro do ângulo de difração ( $2\theta$ ). Como o comprimento de onda da radiação X é conhecido, é possível, através da lei de Bragg, determinar os valores das distâncias interplanares para cada máximo de difração. A prática comum é gerar um difractograma com ângulo  $2\theta$  variando de 2 a  $110^\circ$ .

A posição dos picos de determinado mineral não deveria mudar, mas na prática pode haver pequenos desvios, principalmente pela variação da sua composição. As intensidades relativas dos picos, por outro lado, são muito afetadas pela orientação preferencial na preparação das amostras, pela sobreposição de picos de diferentes fases e pela variação da composição dos minerais. Além disso, a intensidade dos picos depende muito da cristalinidade das fases. A simples comparação da altura ou da área dos picos não

representa uma quantificação e nem permite uma comparação quantitativa das fases. A quantificação de fases por difração de raios X é possível, mas é mais complexa.

Diversos métodos são utilizados na análise quantitativa através da difração de raios X, tendo como premissa básica o facto de considerarem os efeitos da absorção sobre as intensidades.

### 2.2.2. Seleção de radiação monocromática.

Vários materiais distintos podem ser utilizados como ânodo para prodzir raios X (Tabela 1). A emissão  $K\alpha$  do cobre é o tipo de radiação mais utilizada.

Tabela 1 – Características dos ânodos mais comuns [16].

Ânodo	Número atómico	$K\alpha$ (Å)	Energia crítica de excitação (keV)	Voltagem ótima (kV)
<b>Cr</b>	24	2,291	5,99	40
<b>Fe</b>	26	1,937	7,11	40
<b>Cu</b>	29	1,542	8,98	45
<b>Mo</b>	42	0,710	20,00	80

A seleção do tipo de ânodo está relacionada principalmente com a natureza do material a ser analisado, procurando-se sempre a conjugação ânodo/amostra que apresente o menor coeficiente de absorção, além da maior resolução e intensidades dos picos do difractograma.

Os métodos para se obter radiação monocromática (na realidade dicromática, pois geralmente o duplete  $K\alpha_1/K\alpha_2$  é utilizado) são a utilização de um filtro para a radiação  $\beta$  ou de um monocromador [16].

O filtro é utilizado principalmente para modificar a razão  $CuK\alpha$  para  $CuK\beta$ . Escolhendo para o filtro um material com forte absorção (“K edge”) da radiação  $K\beta$  do elemento do alvo do tubo, a taxa de transmissão  $\alpha/\beta$  será melhorada.

### 2.2.3. Intensidade de difração.

A difração de raios X monocromáticos por um cristal ocorre de modo descontínuo, ou seja, segundo direções bem definidas, função das distâncias interplanares do cristal e do comprimento de onda da radiação incidente usada (Figura 12).

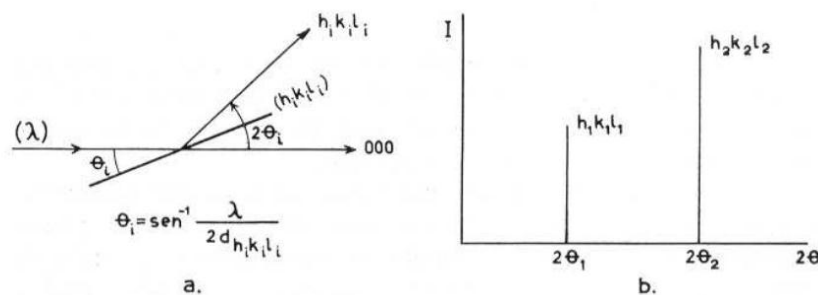


Figura 12 – Ilustração do caráter direcional descontínuo da difração de raios X por um cristal: os máximos de intensidade (reflexões  $h_i k_i l_i$ ) ocorrem segundo direções bem definidas, expressas por ângulos  $2\theta_i$  [16].

Durante uma análise, os raios X incidem na amostra sob diferentes ângulos o que possibilita que a difração ocorra em diferentes planos ( $hkl$ ) (Figura 13). Após o fenómeno, o número de fótons difratados na unidade de tempo, valor que constitui a intensidade de difração, é contado num detetor e registado. Como resultado da análise obtém-se o difratograma de raios X, o qual consiste num diagrama em que se relacionam as posições de picos de difração, assinaladas no eixo das abcissas, com as suas respectivas intensidades, definidas no eixo das ordenadas [16]. A intensidade total de cada difração corresponde à área delimitada pelas respetivas curvas.

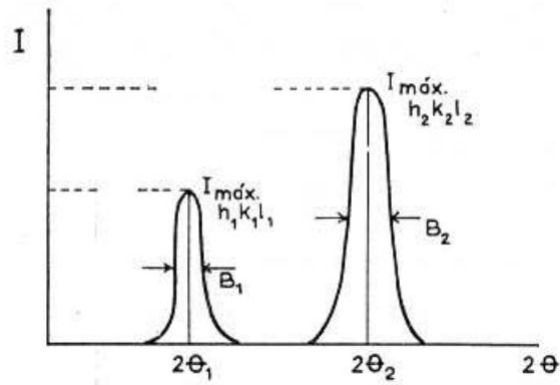


Figura 13 – Alargamento da gama de valores de  $\theta$  para os quais se regista difração [16].

O padrão de difração inclui informação sobre as posições de pico e intensidade. As posições do pico são indicativas da estrutura cristalina da fase que para ele contribui. As intensidades dos picos refletem a dispersão total de cada plano na estrutura cristalina da fase e são diretamente dependentes da distribuição de átomos na estrutura.

A equação na análise quantitativa relaciona a dependência dos seguintes fatores: polarização, de Lorentz, temperatura, dispersão atômica, estrutura, multiplicidade e absorção. Na equação 2.2 é apresentada a expressão simplificada da intensidade de difração em função destes parâmetros [5]

$$I_{(hkl)\alpha} = \frac{I^* \lambda^3}{64\pi r} \left( \frac{e^2}{m_e c^2} \right)^2 \frac{M_{(hkl)}}{V_\alpha^2} [F_{(hkl)\alpha}]^2 \left( \frac{1 + \cos^2(2\theta) \cos^2(2\theta_m)}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \frac{\nu_\alpha}{\mu_s} \quad (2.2)$$

onde:

- $I_{(hkl)\alpha}$  = intensidade da reflexão  $hkl$  da fase  $\alpha$ ;
- $I^*$  = intensidade do feixe incidente;
- $r$  = distância da amostra ao detetor;
- $\lambda$  = comprimento de onda dos raios X;
- $(e^2/mc^2)^2$  = quadrado do raio clássico do eletrão;
- $\mu_s$  = coeficiente de absorção linear da amostra;



- $V_\alpha$  = fração volúmica da fase  $\alpha$ ;
- $M_{hkl}$  = multiplicidade da reflexão  $hkl$  da fase  $\alpha$ ;
- $\left( \frac{1 + \cos^2(2\theta) \cos^2(2\theta_m)}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right)$  = correção Lorentz-polarização (e monocromador);
- $v_\alpha$  = volume da célula unitária da fase  $\alpha$ ;
- $2\theta_m$  = ângulo de difração do monocromador;
- $F_{(hkl)\alpha}$  = fator de estrutura da reflexão  $hkl$  da fase  $\alpha$  (soma vetorial das intensidades difratadas por todos os átomos que contribuem para a reflexão).

Admitindo que muitos destes termos são constantes para uma configuração específica experimental, pode definir-se uma constante  $k_e$ . Para uma dada fase, define-se uma outra constante  $K_{(hkl)\alpha}$ , que é igual ao termo de fator de estrutura da fase  $\alpha$ . Substituindo a fração mássica ( $X_\alpha$ ) pela fração volúmica, a densidade de fase ( $\rho_\alpha$ ) pelo volume e o coeficiente de absorção mássico da amostra  $(\mu/\rho)_s$  pelo coeficiente de absorção linear, temos a seguinte equação resumida [5]:

$$I_{(hkl)\alpha} = \frac{K_s K_{(hkl)\alpha} X_\alpha}{\rho_\alpha (\mu/\rho)_s} \quad (2.3)$$

A equação descreve em termos simples a intensidade do pico  $hkl$  da fase  $\alpha$ . O problema fundamental (com exceção do problema não trivial de obter medições precisas da intensidade de um pó homogéneo e cujos cristais estão orientado aleatoriamente) encontra-se na determinação do coeficiente de absorção mássico da amostra  $(\mu/\rho)$  [5]. Os métodos de análise quantitativa de fases baseadas na intensidade do pico, discutidas posteriormente, diferem no modo como abordam este problema.

De forma resumida, e apenas com o intuito de esclarecer o significado das expressões de intensidades utilizadas nos diferentes métodos, apresentam-se a seguir os diferentes fatores que afetam a intensidade dos máximos de difração no método dos pós.

#### **2.2.4. Fatores que afetam no padrão de difração.**

O padrão de difração de uma amostra cristalina revela detalhes da estrutura do material através duma análise a três tipos de informação:

- posição angular das linhas de difração, que depende da simetria cristalina, indicando o tamanho e forma da célula unitária;
- intensidade das linhas de difração – depende do tipo de átomos, arranjo destes na rede cristalina e orientação cristalográfica preferencial dos cristais; e
- forma das linhas de difração – dependentes do alargamento instrumental, dimensão das partículas e grau de desordem estrutural.

Além das informações estruturais é possível obter informações quantitativas da composição de um material multifásico a partir das áreas das intensidades integradas dos máximos do padrão de difração. Os difractogramas são afetados não só pela sobreposição dos planos de reflexão como também por efeitos físicos, instrumentais e por características da amostra analisada, levando a modificações principalmente na intensidade e perfil dos picos [18].

##### **2.2.4.1. Fatores físicos e instrumentais.**

Os efeitos de natureza física que provêm das condições operatórias do difratômetro podem ser controlados por meio das configurações do equipamento e da sua calibração. Os fatores de polarização e de Lorentz, causado pela passagem dos raios X na amostra, provocam na onda difratada um decréscimo na intensidade em função do ângulo de incidência [17].

O erro mecânico do zero do goniômetro é um efeito que pode ocorrer devido ao desalinhamento do equipamento em relação ao centro do eixo de rotação do goniômetro e o centro da fonte de raios X projetada pelo tubo. O zero do goniômetro, valor determinado durante a calibração do equipamento de difração, deve apresentar um valor abaixo de  $0,02^\circ$  ( $2\theta$ ), visando reduzir os efeitos de deslocamento dos picos. Também o alinhamento do eixo de rotação do goniômetro deve ser otimizado pois interfere na linha da base [18].

A utilização de uma abertura maior para a fenda de receção implica um aumento de intensidades mas uma diminuição da resolução da análise. O aumento da fenda de

divergência de 0,25 para 1° tem pouco efeito nos resultados do refinamento. A sua função é limitar a divergência lateral do feixe de raios X, de modo que a superfície da amostra receba o máximo possível da irradiação e ao mesmo tempo a irradiação do porta-amostra seja evitada [18].

O efeito de divergência axial é devido à divergência dos raios X no plano da amostra, ou seja, na trajetória entre o tubo de raios X e a amostra. Para redução da divergência axial do feixe, são introduzidos colimadores de placas paralelas (colimadores Soller) na trajetória do feixe, atrás ou à frente da amostra. A utilização de um monocromador também diminui a divergência axial [18].

A utilização de colimadores estreitos reduz significativamente a intensidade do feixe. Estes sistemas introduzem deformação no perfil para ângulos baixos. A divergência axial, além de produzir alargamento assimétrico do perfil de difração na direção dos ângulos baixos, introduz um erro decrescente em  $2\theta$  até 90° e depois um erro crescente além de 90°. O segundo colimador (entre a amostra e a fenda de receção) pode, geralmente, ser removido quando há necessidade de aumento da intensidade. O aumento da intensidade é entretanto acompanhado pelo aumento da radiação de fundo e pela introdução de mais assimetria no perfil [18].

#### **2.2.4.2. Alterações ao padrão de difração por características da amostra.**

Fatores relacionados com a preparação das amostras são considerados uma das maiores fontes de erros para as três informações fundamentais de cada reflexão: posição angular, intensidade e perfil do pico. Os fatores são:

- Tamanho das partículas.

A análise quantitativa de fases exige cuidados importantes na preparação das amostras. A amostra em forma de pó a ser analisada por difração de raios X deve ter partículas menores do que 10  $\mu\text{m}$ . É considerado como razoável e atingível um valor limite de 10  $\mu\text{m}$  para o tamanho de grão ou uma distribuição de tamanho de grão entre 20 a 30  $\mu\text{m}$  no caso dos cristais que se degradem facilmente. Problemas encontrados para partículas grosseiras incluem extinção, baixa estatística de partículas e absorção, influenciando também o grau de orientação preferencial.

Se o material for submetido a uma moagem excessiva, pode causar, no entanto, um alargamento das reflexões e a produção de pequenas quantidades de material amorfo na superfície, frequentes para materiais com cristalites menores do que 1000 Å. A diminuição do tamanho de cristalites resulta num aumento da largura máxima a meia altura, se bem que as intensidades integradas não se modifiquem. A posição de uma reflexão alargada pode ser diferente da posição de uma reflexão não alargada, principalmente para reflexões de baixo ângulo, devido a variações nos fatores de polarização e de Lorentz [19].

- Espessura da amostra.

A técnica convencional de difração de raios X admite que a amostra tem espessura infinita, o que significa que a espessura deve ser suficiente para que o feixe de raios X possa interagir com a amostra sem atravessá-la. Os parâmetros importantes no cálculo da espessura são o comprimento da trajetória e o coeficiente de absorção linear,  $\mu_s$ . A espessura mínima necessária varia com o ângulo de difração e depende da densidade da amostra e da radiação utilizada [19].

- Transparência da amostra.

O erro causado pela transparência da amostra ocorre porque os fótons incidentes de raios X penetram muitas camadas abaixo da superfície da amostra a ser analisada. A superfície média de difração situa-se, por isso, um pouco abaixo da superfície física da amostra.

Para materiais orgânicos e outros materiais com baixa absorção, os coeficientes de absorção linear são pequenos e o efeito de transparência pode levar a erros até um décimo de grau. Para reduzir o efeito da penetração, as amostras de baixa absorção são preparadas na forma de filmes finos [19].

- Orientação preferencial.

A orientação preferencial ocorre quando as cristalites presentes numa amostra tendem a estar orientadas mais numa direção (ou conjunto de direções) do que noutras. Esse efeito promove a alteração das intensidades relativas das reflexões [20].

- Rugosidade superficial.

A amostra a ser utilizada em experiências de difração deve ter superfície plana de modo a que a superfície intercepte todo o feixe incidente, formando ângulos iguais entre a

radiação incidente e radiação espalhada. Na prática, contudo, a superfície da amostra pode conter pequenas irregularidades. O efeito destas irregularidades é o de reduzir a intensidade espalhada para todos os ângulos. O efeito da rugosidade de superfície é um efeito de absorção específica que reduz a intensidade mais em ângulos baixos do que em ângulos elevados [21].

- Fator de dispersão atômica.

A difração dos raios X corresponde a máximos de interferência da radiação dispersada pelos elétrons presentes no cristal, pelo que depende da distribuição espacial dos mesmos.

Cada átomo, bombardeado por raios X, dispersa raios do mesmo comprimento de onda (dispersão primária ou elástica), com uma eficiência que depende, fundamentalmente, do número dos seus elétrons. Essa eficiência, que também depende da distribuição espacial dos elétrons e, conseqüentemente, do ângulo de Bragg ( $\theta$ ) e do comprimento de onda da radiação, é expressa pelo chamado fator de dispersão atômica. Este fator é um número que exprime a razão entre a amplitude da radiação emitida pelo átomo, numa dada direção, e a amplitude da radiação que um elétron livre emitiria nas mesmas condições. Se o átomo fosse um simples ponto, o seu fator de dispersão seria igual ao número de elétrons. Na realidade, só para valores de  $\theta = 0^\circ$ , o fator de dispersão tende a ser igual àquele número.

O fator de dispersão é, para cada átomo neutro ou ião, tabelado em função da razão  $(\sin\theta)/\lambda$ . Este fator decresce com  $(\sin\theta)/\lambda$ . Depende ainda da temperatura e do estado de combinação dos átomos, pois este determina, em parte, o número e distribuição dos elétrons [22].

- Fator de temperatura.

Os átomos no cristal estão animados de movimento vibratório em relação a posições de equilíbrio na rede espacial. Para qualquer temperatura finita acima do zero absoluto as amplitudes destas vibrações aumentarão e quanto maior for a temperatura mais fracas serão as intensidades de difração até que, para temperaturas suficientemente elevadas, serão nulas. Para a temperatura ambiente e para as substâncias de alto ponto de fusão as intensidades não são muito afetadas por este fator [22].

- Fator de multiplicidade

O fator de multiplicidade,  $j$ , provém da sobreposição de reflexões obtidas em planos com o mesmo espaçamento. No método dos pólos o valor de  $j$  depende unicamente da

simetria da substância cristalina. De acordo com a lei de Bragg, torna-se evidente que com a radiação monocromática, todos os planos com o mesmo espaçamento  $d$  refletirão segundo o mesmo ângulo  $\theta$  [17].

- Fator de absorção.

A absorção é um efeito que causa modificação nas intensidades, sendo expressa pelo coeficiente de absorção mássico, definido como o coeficiente de absorção linear dividido pela densidade da amostra.

- Fator de microabsorção

Tem grande influência na análise quantitativa, ocorrendo em pós grossos se os constituintes tiverem coeficientes de absorção mássico diferente, sendo o efeito minimizado quando o tamanho de partículas diminui. Os coeficientes de absorção dependem da composição química e do comprimento de onda dos raios X utilizados [23].

### **3. Quantificação de fases.**

A análise quantitativa das fases presentes em cerâmicos tradicionais apresenta dificuldades tais como: grande proporção de componentes amorfos frequentemente presentes nos materiais argilosos e variações no tamanho e forma das partículas. Várias técnicas podem ser usadas para quantificar essas fases como por exemplo: a difração de raios X, a espectroscopia de infravermelho, a microscopia eletrônica de varrimento ou a combinação destes métodos. Uma análise química referir-se-ia aos elementos químicos presentes no material, mas não à forma como eles estão ligados. A análise química poderia ser então associada à análise racional; os resultados obtidos não apresentam porém elevada confiança, além de que este procedimento não é indicado para identificar fases polimórficas. As semelhanças do comportamento térmico dos aluminossilicatos também eliminam a possibilidade de utilização isolada das técnicas térmicas diferenciais (que também são mais dispendiosas e demoradas). Na caracterização de aluminossilicatos, a utilização da técnica de difração de raios X torna-se assim a mais indicada.

A caracterização por difração de raios X, para além de permitir uma determinação indireta da composição das substâncias cristalinas presentes numa amostra, é capaz de distinguir diferentes espécies polimórficas dum composto. As principais dificuldades do método surgem na identificação de novas substâncias, de materiais mal cristalizados, nas

situações em que possa haver orientações preferenciais dos materiais presentes e quando há misturas de muitas substâncias [24].

Este trabalho tem como objetivo comparar o valor da quantificação de fases por difração de raios X com os resultados da quantificação por outras técnicas: do quartzo, por dilatometria, e da fase vítrea, pela análise microestrutural (microscópio eletrônico de varrimento).

### **3.1. Análise quantitativa por DRX.**

Cada substância cristalina possui um registo de difração característico, quer ela se encontre no estado puro ou como fazendo parte duma mistura de substâncias. Este é um fator importante para que a difração de raios X seja utilizada na análise qualitativa das substâncias cristalinas. A análise quantitativa é igualmente possível, dado que as intensidades dos máximos de difração devidas a um constituinte numa mistura dependem da proporção desse constituinte na amostra [5].

A primeira menção à análise quantitativa supõe-se que tenha sido feita num artigo por Hull, em 1919, em que o autor refere, “...a fotografia obtida com a mistura é a sobreposição da soma das fotografias que podem ser obtidas pela exposição de cada um dos componentes da mistura em separado durante o mesmo espaço de tempo. Esta lei aplica-se quantitativamente à intensidade das linhas (dado que a absorção é desprezável para cada um dos componentes), assim como às suas posições, pelo que o método tem a capacidade para ser desenvolvido para análise quantitativa”.

As primeiras tentativas de análise quantitativa apareceram logo de seguida e eram baseadas na comparação das intensidades de difração da amostra em análise com uma série de misturas contendo quantidades conhecidas do componente a determinar. Variações prováveis da absorção da amostra eram ignoradas nestas primeiras tentativas de análise quantitativa [12].

Posteriormente percebeu-se que o fator de absorção podia afetar drasticamente as intensidades das linhas de difração. A solução foi a utilização do método do padrão interno, no qual o material a analisar é misturado com uma quantidade conhecida dum padrão interno. A ideia, retirada duma técnica analítica espectroscópica, revelou-se de grande eficácia numa análise de poeiras de minas, sendo a fase analisada o quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) e o padrão interno o fluoreto de cálcio ( $\text{CaF}_2$ ). Além do efeito óbvio de absorção na

intensidade difratada, o menos evidente, mas igualmente importante, fenómeno de microabsorção foi descoberto nos primeiros anos da análise quantitativa. A microabsorção é um efeito que está relacionado com o tamanho de grão, que se torna significativo se uma partícula produzir uma redução apreciável na relação nas intensidades [17].

Diversos métodos têm sido desenvolvidos na análise quantitativa através de difração de raio X, considerando-se os efeitos de absorção sobre as intensidades e utilizando as intensidades através de comparações entre picos arbitrários.

### 3.2. Método de difração-absorção.

No método de difração-absorção é assumido que o coeficiente de absorção mássico foi determinado independentemente da realização de medidas de difração. Esta técnica pode incluir a determinação a partir da composição química da amostra ou a partir de técnicas experimentais, como sejam medidas diretas de absorção ou cálculo do coeficiente de absorção mássico. O método de difração-absorção envolve escrever a equação de difração duas vezes, uma para a fase na amostra e outra para a fase pura:

$$\frac{I(hkl)_\alpha}{I'(hkl)_\alpha} = \frac{(\mu/\rho)_\alpha}{(\mu/\rho)_S} X_\alpha \quad (3.1)$$

onde  $I'$  é a intensidade do pico da fase pura e  $X_\alpha$  a fração mássica da fase  $\alpha$ . Para a maioria dos materiais, o coeficiente de absorção mássico da mistura permanece desconhecido e indeterminável.

No caso em que existam transições de fase em qualquer sistema no qual a composição química permanece inalterada durante a transição, como é o caso dos sistemas polimórficos, a condição de o coeficiente de absorção mássico ser constante não é atingida; contudo ela pode ser assumida quando se pretende analisar fases minoritárias. A equação da difração fica reduzida a:

$$\frac{I(hkl)_\alpha}{I'(hkl)_\alpha} = X_\alpha \quad (3.2)$$



No caso especial de se usar este método para misturas binárias em que  $(\mu/\rho)$  para cada fase pura é conhecido, pode calcular-se a quantidade de ambas as fases, sem a necessidade de  $(\mu/\rho)$ , utilizando a seguinte equação:

$$X_{\alpha} = \frac{(I(hkl)_{\alpha}/I'(hkl)_{\alpha})(\mu/\rho)_{\alpha}}{(\mu/\rho)_{\alpha} - (I(hkl)_{\alpha}/I'(hkl)_{\alpha})[(\mu/\rho)_{\alpha} - (\mu/\rho)_{\beta}]} \quad (3.3)$$

O caso geral do método de absorção exige que os coeficientes de absorção mássico sejam conhecidos, sendo possível ser determinado experimentalmente. Os erros envolvidos nesta medida são, no entanto, demasiado elevados para a análise quantitativa por difração de raio X [5].

### 3.3. Método do padrão interno.

O método do padrão interno foi adaptado para difração de raios X por Alexander e Klug e é amplamente aplicado na análise quantitativa. Os raios X que passam através da matéria são atenuados pela dispersão coerente e incoerente e pelo fenómeno de fluorescência, pelo que a absorção de raios X da amostra depende dos seus componentes elementares. No método, as intensidades dos picos característicos das fases componentes da amostra são relacionados com os picos dum padrão interno. A análise é realizada através da adição de um padrão interno, necessitando da presença de um ou mais picos individualizados, sem sobreposições com quaisquer outros picos individualizados, sendo comum o uso de materiais cristalizados no sistema cúbico por apresentarem estruturas simples e com picos de difração. Uma das grandes limitações do uso do método de padrão interno é a da escolha da substância a ser adotada como padrão. O padrão deve ter composição química, cristalinidade e granulometria semelhantes às da amostra, inexistência de reações químicas com componentes da amostra, apresentar picos que não sobreponham a picos da amostra, deve ter um pico de alta intensidade, para obter boas

contagens por um tempo razoável (a presição do padrão interno tem impato direto na precisão da análise da amostra). [5, 24, 25].

Uma vantagem importante no método de padrão interno é que o coeficiente de absorção linear é independente e, portanto, a relação entre as intensidades relativas e a fração de peso relativo é linear:

$$\frac{I(hkl)\alpha}{I(hkl)\beta} = K \frac{x\alpha}{x\beta} \quad (3.4)$$

onde,  $\alpha$  corresponde à fase a ser determinada,  $\beta$  à fase padrão e  $K$  é a constante de calibração (derivada da curva experimental).

A aplicação direta deste método exige uma preparação cuidadosa. Para a análise difractométrica através da curva são necessárias amostras-padrão para a calibração, contendo fases idênticas ou muito semelhantes às das amostras a serem analisadas, em proporções conhecidas e variadas. O método requer que ao menos um pico característico de cada fase esteja bem isolado e que o número de amostras de calibração seja igual ou exceda o número de fases envolvidas [5, 24, 25].

### **3.4. Método das relações de intensidade de referência (RIR).**

A análise quantitativa de fases baseia-se na realização de medidas das intensidades de picos de difração e a sua posterior comparação com a intensidade dos mesmos picos numa amostra de fase pura ou amostra sintética, desde que seja conhecida a quantidade do analisado. O último passo pode ser facilitado se as intensidades dos picos em diferentes fases forem normalizadas para uma mesma escala comum, referenciando-as à intensidade dum pico duma fase (de referência). O corundo, o quartzo e o óxido de zinco são os materiais mais comuns usados como padrões de referência; o corundo é, no entanto, o mais utilizado.

Uma relação RIR (relação de intensidades de referência ou  $I/I_c$ ) é definida como a relação entre o pico mais intenso de qualquer fase  $\beta$  e o pico mais intenso do corundo ( $\alpha$ ) numa mistura de peso 1:1, do tipo [5]:

$$RIR_{\alpha, \beta} = \left( \frac{I_{(hkl)\alpha}}{I_{(hkl)\beta}} \right) \left( \frac{I_{(hkl)\beta}^{rel}}{I_{(hkl)\alpha}^{rel}} \right) \left( \frac{X_{\beta}}{X_{\alpha}} \right) \quad (3.5)$$

onde  $X$  é proporção da respetiva fase e  $I$  e  $I^{rel}$  são as intensidades relativas (normalizados a 100%) das fases. Se forem relacionados os cinco máximos de difração mais intensos (100%) de ambas as fases, este valor será 1. Reorganizando esta equação origina-se a seguinte:

$$X_{\alpha} = \left( \frac{I_{(hkl)\alpha}}{I_{(hkl)\beta}} \right) \left( \frac{I_{(hkl)\beta}^{rel}}{I_{(hkl)\alpha}^{rel}} \right) \left( \frac{X_{\beta}}{RIR_{\alpha, \beta}} \right) \quad (3.6)$$

Os valores de RIR podem ser obtidos através duma calibração cuidadosa, determinando-se o declive da curva do padrão interno ou de outros valores de RIR por [5]:

$$RIR_{\alpha, \beta} = \frac{RIR_{\alpha, \gamma}}{RIR_{\beta, \gamma}} \quad (3.7)$$

Esta equação permite qualquer determinação de RIR (incluindo  $I/I_c$ ) a ser utilizada, desde que tenha sido determinada para ambas as fases. Os melhores resultados serão obtidos se houver possibilidade das variáveis (de RIR e os valores das intensidades relativas) serem determinadas experimentalmente. A determinação de cada fase é independente e este método funciona para uma mistura complexa que inclui as fases não identificadas ou fases amorfas.

Em 1974, Chung [5], através da normalização do método de RIR, reconheceu que, se todas as fases de uma mistura são conhecidas, então a soma das frações de todas as fases deve ser igual a 1, permitindo a formulação de um sistema de  $n$  equações para resolver as  $n$  frações de peso usando a seguinte equação [5]:

$$X_{\alpha} = \frac{I_{(hkl)\alpha}}{RIR_{\alpha} I_{(hkl)\alpha}^{ref}} \left[ \frac{1}{\sum_{j=1}^{\#fases} (I_{(hkl)j} / RIR_j I_{(hkl)j}^{ref})} \right] \quad (3.8)$$

Chang refere-se a este método como “matrix flushing”, uma derivação do método quantitativo do padrão interno, sendo agora conhecido como o método RIR normalizado, que permite a análise quantitativa sem a presença de um padrão interno. A presença de qualquer fase não identificada ou fase amorfa invalida o uso do método normalizado de RIR [5].

### 3.5. Método de Rietveld.

Ao contrário dos outros métodos baseados na integração da intensidade de picos característicos de fases, o método desenvolvido por Hugo Rietveld baseia-se na simulação de todo o difractograma. O procedimento permite refinar não só os parâmetros geométricos das fases presentes (parâmetros de célula), como nos métodos precedentes, mas também considera as características cristalográficas, dando ao método dos pós uma aplicação semelhante à da difração de monocristal.

A maneira encontrada por Rietveld para as quantificações é por comparação do espectro real de uma amostra com espectros teóricos simulados a partir de misturas hipotéticas das fases. A comparação é feita ponto a ponto e as diferenças encontradas em cada ponto são ajustadas pelo método dos mínimos quadrados. Para poder aplicar este método é necessário conhecer a estrutura das fases componentes da mistura com um bom grau de aproximação e possuir dados difractométricos de boa qualidade. O método de mínimos quadrados é utilizado para o refinamento de parâmetros da célula unitária e vários outros processos que envolvem muitas variáveis. Uma vez obtido o difractograma, procede-se ao ajustamento pelo método de Rietveld. A quantidade minimizada no refinamento é a função residual R, dada por [5, 26, 27]:

$$R = \sum_j W_j |I_{j(o)} - I_{j(c)}|^2 \quad (3.9)$$

onde,  $I_{j(o)}$  e  $I_{j(c)}$  são a intensidade observada e a calculada no  $j$ -ésimo passo, respectivamente, e  $W_j$  é o peso de cada fase. O melhor ajustamento será conseguido através dos mínimos quadrados para todos os  $I_{j(o)}$  simultaneamente.

Apesar de estabelecido desde o final da década de 60 do séc. XX, o método de Rietveld passou a ser uma opção viável com a evolução das facilidades computacionais. O difractograma é tratado em forma digital, representado por uma coleção de milhares de pontos, em que cada ponto tem a sua intensidade observada (medida diretamente do detetor) e uma posição angular  $2\theta_i$ ; a variação de um ponto para outro é feita em passos “ $\Delta$ ”, determinados pelo operador.

Um espectro de difração de pós de um material cristalino pode ser construído através de uma coleção de picos de reflexões individuais, cada qual com uma altura, uma posição, uma largura, bordas e uma área integrada, que é proporcional à intensidade de Bragg,  $I_k$ , em que  $k$  representa os índices de Miller,  $h$ ,  $k$  e  $l$ , de um determinado plano cristalino de uma dada fase.  $I_k$  é proporcional ao quadrado do valor absoluto do fator de estrutura  $[F_k]^2$  da referida fase. Muitas reflexões de Bragg contribuem para a intensidade observada em qualquer ponto arbitrário  $i$  no padrão. As intensidades calculadas são determinadas pelos valores de  $[F_k]^2$  calculados por um modelo estrutural e constituem a soma das contribuições calculadas das vizinhanças das reflexões de Bragg mais a sua linha de base (background).

Durante o refinamento pelo método de Rietveld, um conjunto de parâmetros variáveis são calculados e refinados em relação aos dados digitalizados do difractograma:

- a) o fator de escala, que corresponde à correção de proporcionalidade entre o padrão difractométrico calculado e o observado;
- b) a linha de base (background): é corrigida a partir de dados coletados no próprio difractograma e da interpolação entre estes pontos. É importante conhecer o comportamento da linha de base, já que esta fornece informações a respeito da presença de fases amorfas na amostra e pode ser incluída numa rotina de quantificação de fases envolvidas;
- c) o perfil do pico: conjunto de funções analíticas em que se modelam efeitos relacionados com o perfil. Algumas equações analíticas são propostas para modelar

estes efeitos, como no caso da equação gaussiana, lorentziana e a equação que corrige a assimetria;

- d) os parâmetros da célula: estes podem ser corrigidos pela lei de Bragg, onde o espaçamento  $d$  está relacionado com os índices de Miller  $h, k, l$ , e, portanto, com os parâmetros da célula ( $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ ). A indexação dos picos é feita levando-se em conta os parâmetros da célula e a intensidade calculada, o que mostra certa vantagem em relação a técnicas convencionais, pois todos os parâmetros que influenciam a discrepância dos valores de “ $d$ ” são manipulados conjuntamente com os das intensidades;
- e) o fator de estrutura: os parâmetros variáveis neste fator são posições atômicas, fatores temperatura isotrópicos ou anisotrópicos e o número de ocupação;
- f) os deslocamentos: parâmetros de correção dos deslocamentos devido a fuga do ponto focal da ótica do difratômetro;
- g) a orientação preferencial: correção de problemas gerados com a preparação da amostra.

Todos os valores requerem valores iniciais a serem inseridos. Isso exige alguma perícia por parte do analista para escolher os valores iniciais que sejam razoáveis para as fases analisadas. O programa de refinamento, em seguida, varia os parâmetros numa tentativa de minimizar a diferença entre os resultados experimentais e os calculados usando o método dos mínimos quadrados [5, 26, 27].

## II - Procedimento experimental

### 1. Substâncias utilizadas.

O trabalho tem como objetivo a determinação difractométrica quantitativa de quartzo, mulite e, por defeito, do teor em fase vítrea num cerâmico tradicional.

Os componentes puros e padrão interno moídos individualmente para a realização deste trabalho foram:

- Quartzo ( Merck)
- Fluoreto de cálcio,  $\text{CaF}_2$  (98% pureza, J.T.Baker)
- Mulite (fornecida pela Smalticeram)
- Alumina (99,7% pureza, ct 3000)
- Vidro pirex (comercial)
- Chamote (Quick As 45, AWI)

### 2. Preparação das misturas.

O pó utilizado, com tamanho de partículas entre 20 e 30  $\mu\text{m}$ , foi preparado a partir de misturas com diferentes frações ponderais de cada uma das fases estudadas. A cada uma das misturas preparadas (de massa 2 g) adicionou-se 1 g de padrão interno.

Para a mistura foi utilizado um moinho de bolas de ágata. Para cada amostra de 3 g juntou-se 5 ml de acetona e moeu-se durante 30 min. Em seguida efetuou-se a secagem numa estufa a 110 °C durante 2 horas.

O processo de controlo granulométrico foi feito através do equipamento Coulter LS23.

### 3. Misturas de calibração usadas.

Na tabela 2 apresentam-se as quantidades utilizadas de cada fase para o traçado das curvas de calibração correspondentes.

Tabela 2 - Quantidade de cada uma das fases puras estudadas para o traçado das curvas de calibração.

Constituinte	Concentrações (%)									
Alumina	5	7	10	13	17	20	-	-	-	-
Mulite	7	10	13	15	17	21	25	28	31	35
Quartzo	5	7	10	13	17	20	25	28	31	35
Padrão interno (CaF <sub>2</sub> )	Adicionado na proporção de 1 g (CaF <sub>2</sub> ) : 2 g de mistura									

#### 4. Análise das amostras por difração de raios X.

Para a difração dos raios X usou-se um difratômetro *Rigaku Geigerflex D/max-Series*, com ampola de cobre ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha}=1,54056 \text{ \AA}$ ) operando a 40 kV e uma corrente de 30 mA. As análises foram realizadas entre  $2\theta = 10^\circ$  e  $80^\circ$  com velocidade de varrimento de  $2^\circ/\text{min}$ .

Na seleção das reflexões das várias fases para a análise quantitativa teve-se em conta diversos fatores, nomeadamente a existência de sobreposições, a intensidade relativa da reflexão da fase em análise e a resolução dessas reflexões.

#### 5. Dilatometria.

A curva dilatométrica foi feita até  $900^\circ\text{C}$  realizado num dilatômetro Bahr.

#### 6. Preparação da amostra cerâmica para observação microscópica.

Para preparar a amostra cerâmica (uma argila calcinada em substituição do cerâmico tradicional), o pó de chamote foi utilizado para obter pastilhas por prensagem uniaxial, 60 MPa. A sinterização foi feita num forno Termolab a  $1200^\circ\text{C}$ , durante 200 min, com taxa de aquecimento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  e arrefecimento natural no forno.

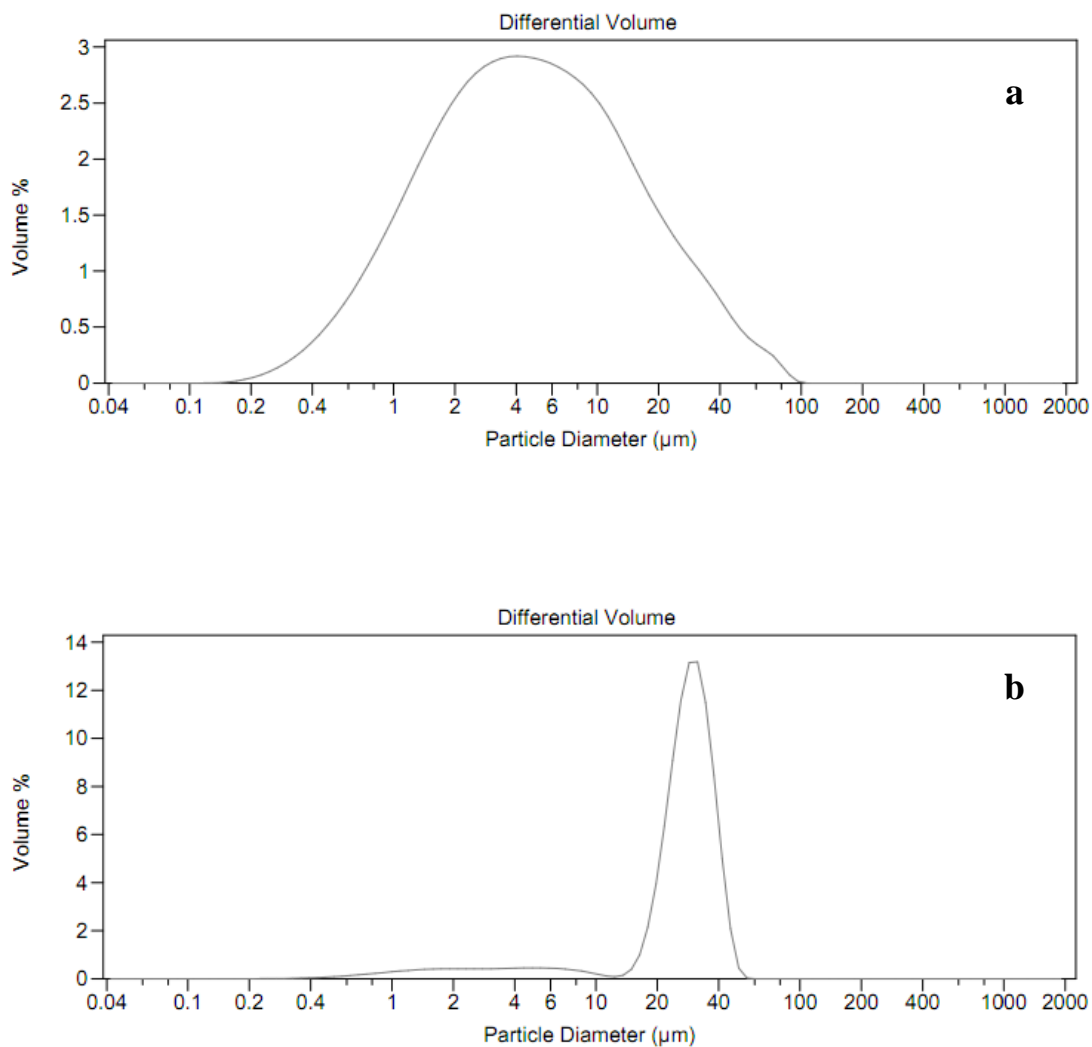
As pastilhas prensadas foram polidas e recobertas em carbono sendo depois caracterizadas por microscopia eletrônica de varrimento (SEM), utilizando um microscópio *Hitachi, S4100*, com EDS acoplado



### III - Resultados e discussão

#### 1. Distribuição de tamanho de partículas.

A análise do Coulter foi realizada para verificar a homogeneidade e o tamanho de partícula atingida no processo de moagem das amostras, precavendo-se eventuais fatores prejudiciais à intensidade dos máximos de difração das respectivas fases na amostra. Os resultados obtidos encontram-se na Figura (14).



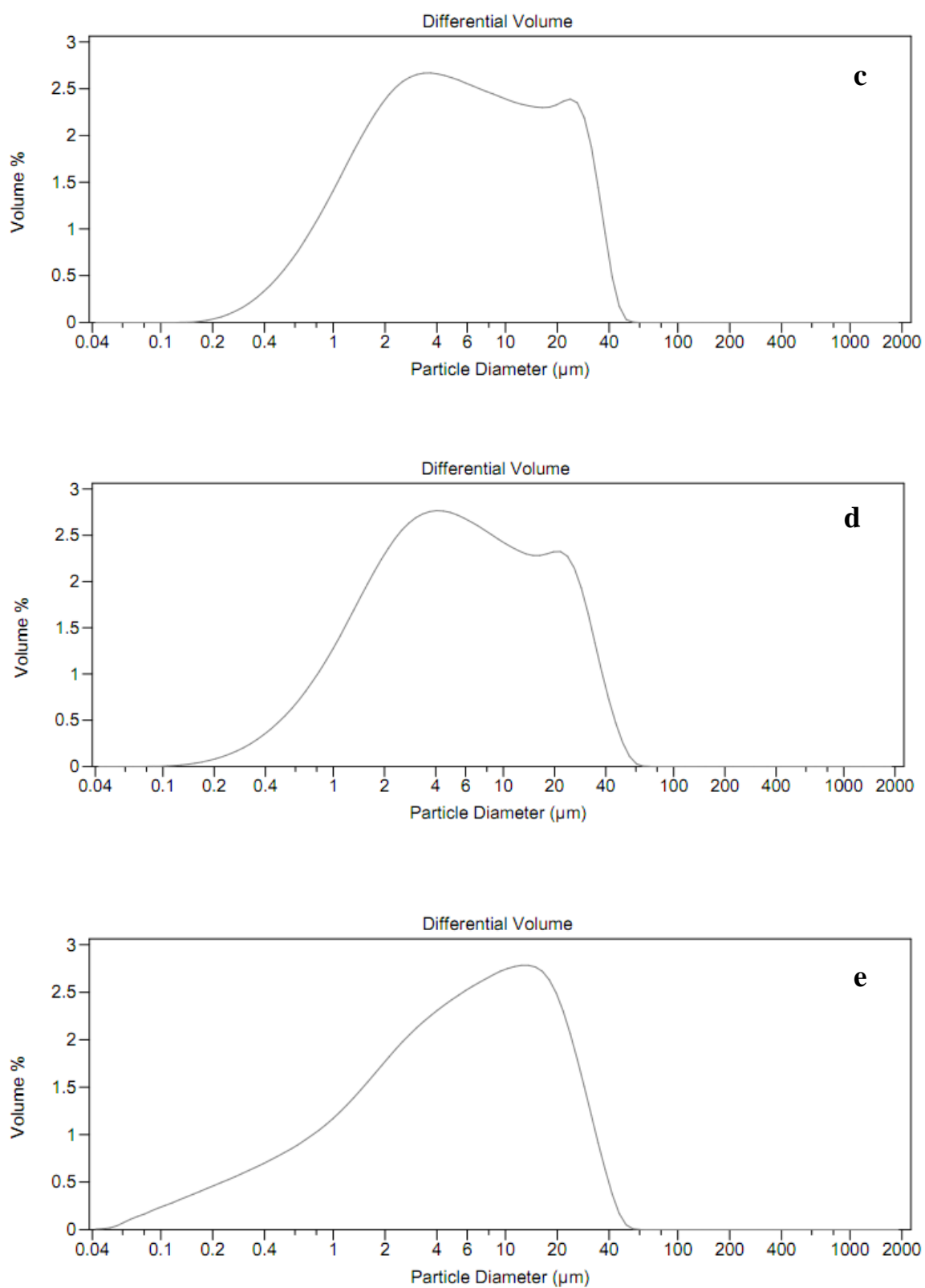


Figura 14 – Análise granulométrica das substâncias utilizadas para a realização deste trabalho: a) vidro, b) fluoreto de cálcio, c) alumina, d) quartzo, e) mulite.

Através das análises do Coulter observadas na Figura 14 obtidas depois de se moer as substâncias, verifica-se que todas as amostras possuem um tamanho médio de 10  $\mu\text{m}$  com a exceção do fluoreto de cálcio. Um critério importante na quantificação de fases por DRX é, no entanto, a uniformidade destas curvas e pode observar-se que todas as amostras apresentam uma distribuição de tamanho de grão muito semelhante, entre 1 e 50  $\mu\text{m}$ . O limite máximo pretendido para estes valores, de 30  $\mu\text{m}$ , não foi conseguido devido a limitações experimentais (moinho de bolas de ágata), mas espera-se que, apesar disso, estas distribuições não afetem significativamente as calibrações pretendidas.

Após um tempo de moagem considerável, quatro horas para cada substância, e não tendo atingido a distribuição pretendida, foi decidido usar-se a distribuição atingida, pois seria igualmente prejudicial se o material fosse submetido a uma moagem excessiva, podendo causar produção de pequenas quantidades de material amorfo, frequentes para materiais com cristalites menores do que 1000 Å, o que causaria um alargamento das reflexões e consequentemente, a alteração da intensidade.

A dificuldade em atingir uma granulometria entre 20 e 30  $\mu\text{m}$  pode provocar também o efeito de microabsorção e baixa representabilidade estatístico do sinal ocorrendo em pós grossos se os constituintes tiverem coeficientes de absorção de massa diferentes, sendo o efeito minimizado quando o tamanho de partículas diminui. Os coeficientes de absorção dependem da composição química e do comprimento de onda dos raios X utilizados e causam modificações nas intensidades medidas, sendo expressas pelo coeficiente de absorção de massa, definido como o coeficiente de absorção linear dividido pela densidade da face. A diferença das granulometrias proposta e apresentada é, no entanto, minimizada com a utilização do método de padrão interno, ou seja, a dependência das intensidades dos coeficientes de absorção mássica não é tão limitativa devido à utilização de curvas de calibração que relacionam intensidades integradas das reflexões selecionadas, à utilização do mesmo comprimento de onda em todos os espectros de DRX e à composição química ser semelhante em todas substâncias.

## **2. Argila calcinada (chamote).**

Como a intensidade de uma amostra medida depende de algumas variáveis, tais como a massa do componente a ser determinado na amostra e o coeficiente de absorção de massa da mistura ( $\mu/\text{s}$ ), a relação entre a intensidade e a fração volúmica (%) não é linear. Daí a

necessidade da utilização de padrões, utilizando curvas de calibração que relacionem intensidades integradas das reflexões selecionadas e as frações mássicas (%). Para superar a dependência da intensidade do coeficiente de absorção  $\mu$  foi utilizado o método de padrão interno, adicionando-se uma substância, não presente na mistura, numa quantidade conhecida, determinando-se em seguida a fração em massa de qualquer componente selecionado de uma substância ou mistura, em termos da massa da substância.

A Figura 15 apresenta o difractograma da amostra de chamote com a identificação das fases cristalinas e posteriormente a seleção dos picos mais intensos que serão os utilizados para a construção das curvas de calibração para as respectivas fases.

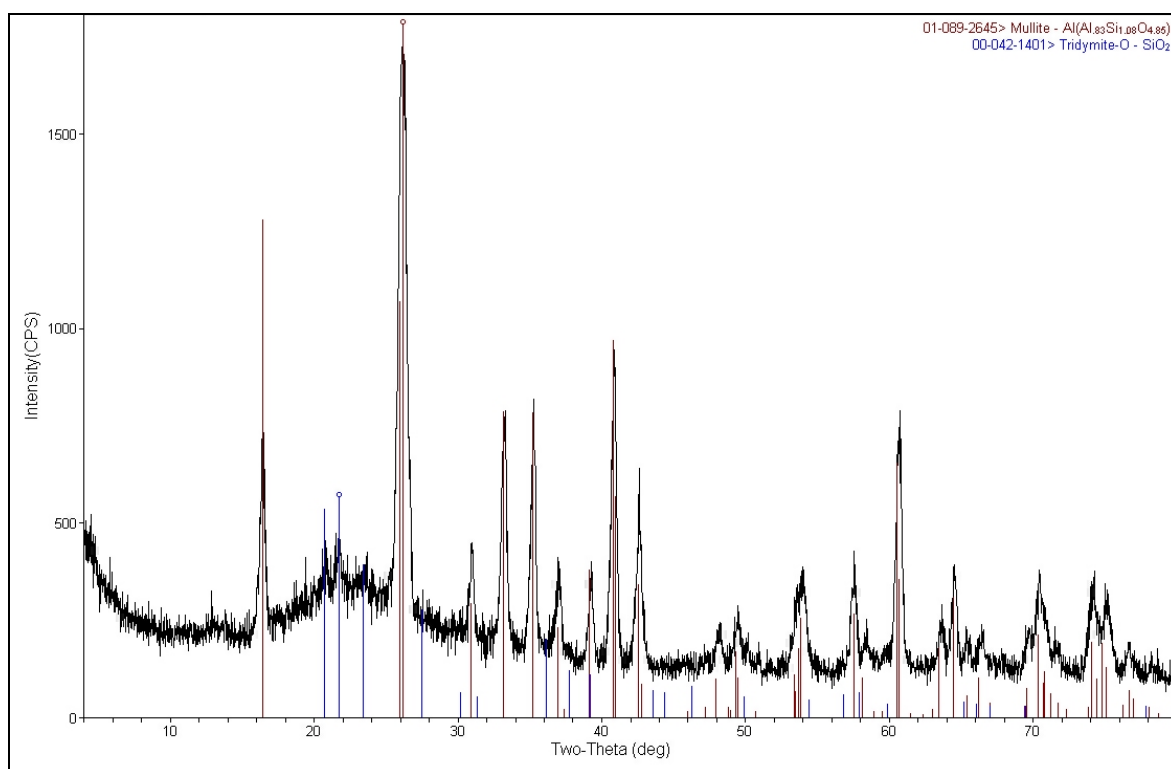


Figura 15 – Difractograma da chamote com a identificação das fases utilizadas para a análise quantitativa.

Na Figura 15 pode observar-se a existência de duas fases cristalinas, mulite e tridimite, e ainda a existência de uma fase amorfa identificada através de uma “bossa” ao

longo do espectro de raios X centrado a ca.  $2\theta = 22^\circ$ , precisamente onde se encontra o pico mais intenso da fase de tridimite.

Com as fases identificadas iniciou-se a construção das curvas de calibração de cada uma delas. Escolheu-se o fluoreto de cálcio para padrão interno por apresentar composição química, cristalinidade e granulometria semelhantes às da amostra e essencialmente por apresentar vários picos individualizados, ou seja, sem sobreposição com quaisquer outros picos das fases em análise.

### 3. Construção da curva de calibração da mulite.

Na amostra de mulite havia a possibilidade da existência de uma fração de corundo. A Figura 16 apresenta o espectro de DRX obtido para esta amostra. Pode observar-se que os picos da fase de mulite são claramente dominantes, mas é de referir a presença duma pequena percentagem de corundo, pelo que houve a necessidade de construir uma curva de calibração para a alumina de modo a poder quantificar-se a sua presença nesta amostra.

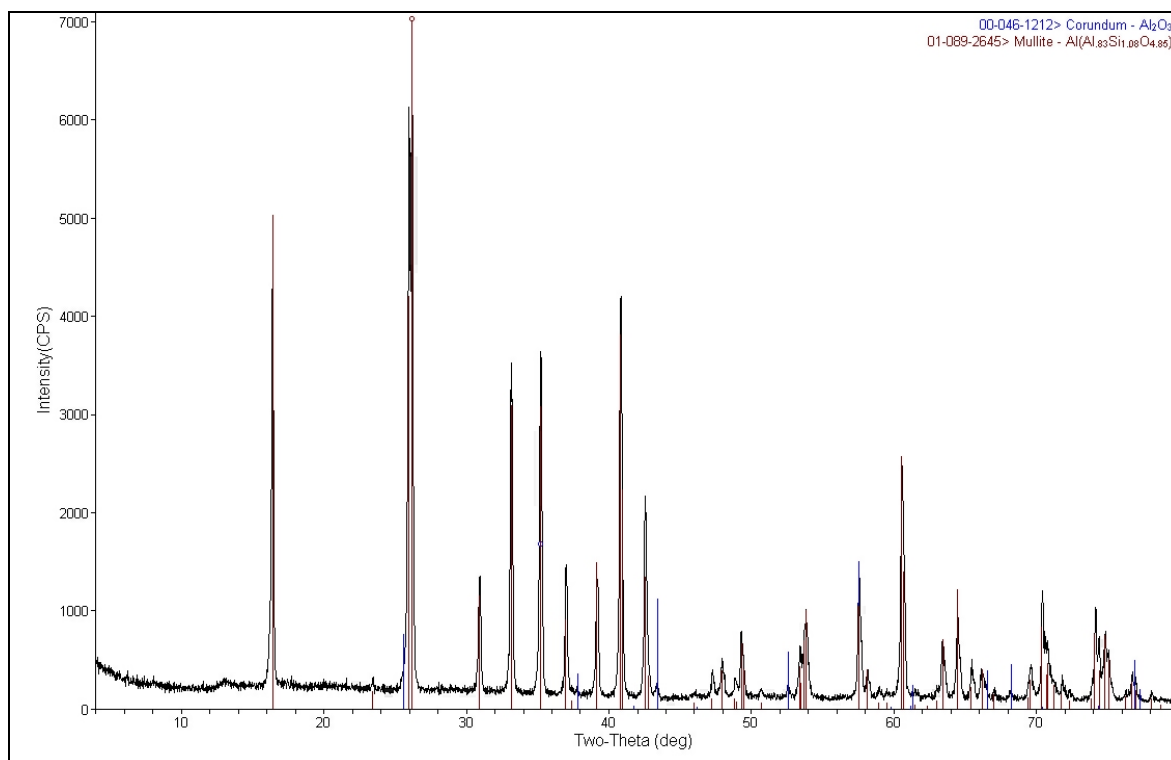
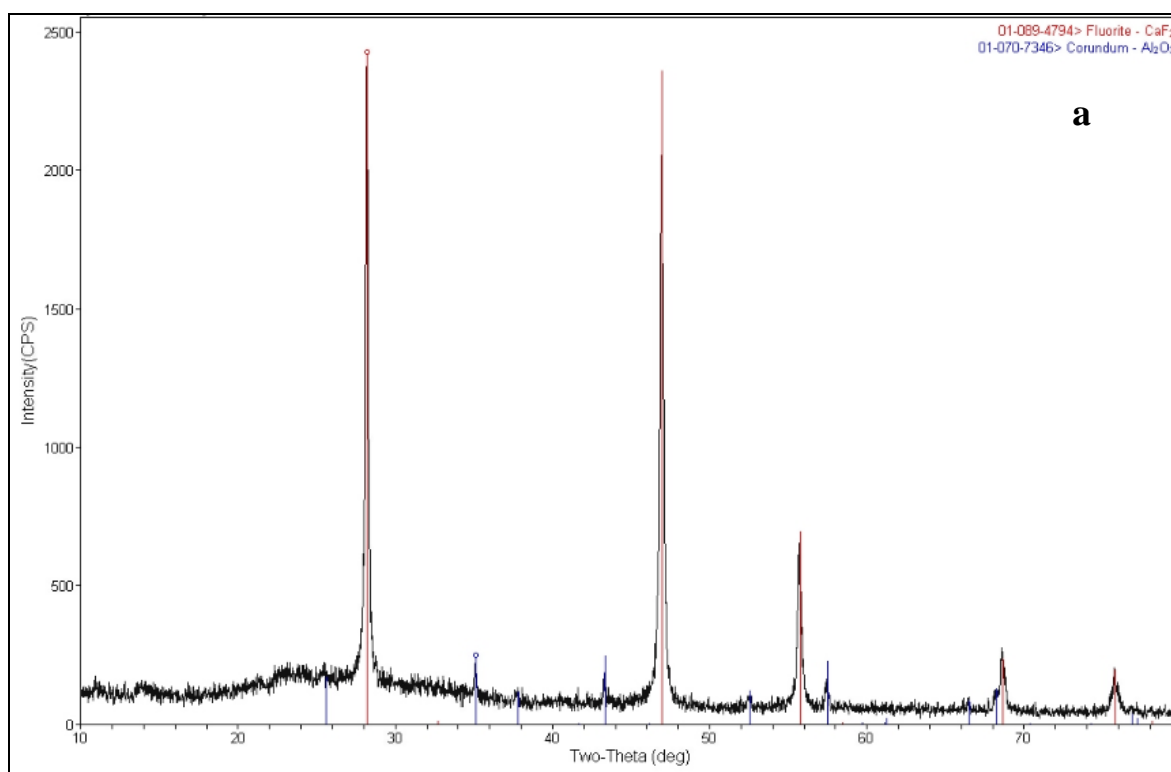
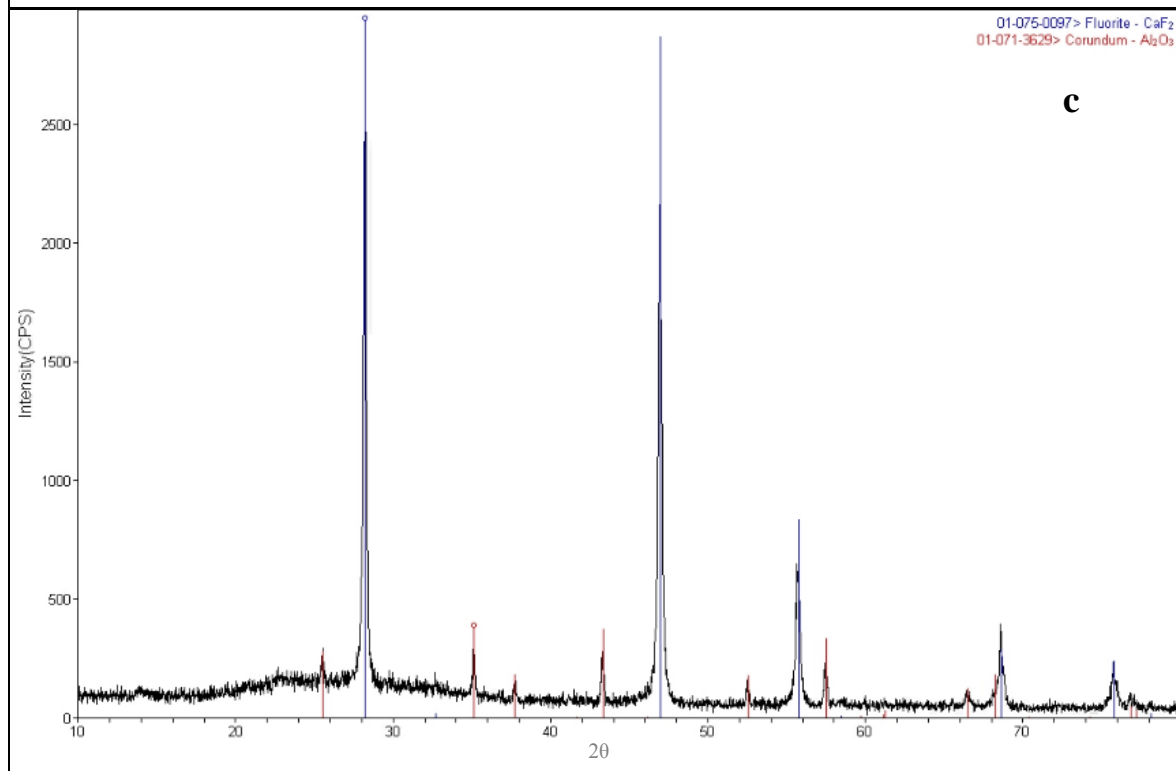
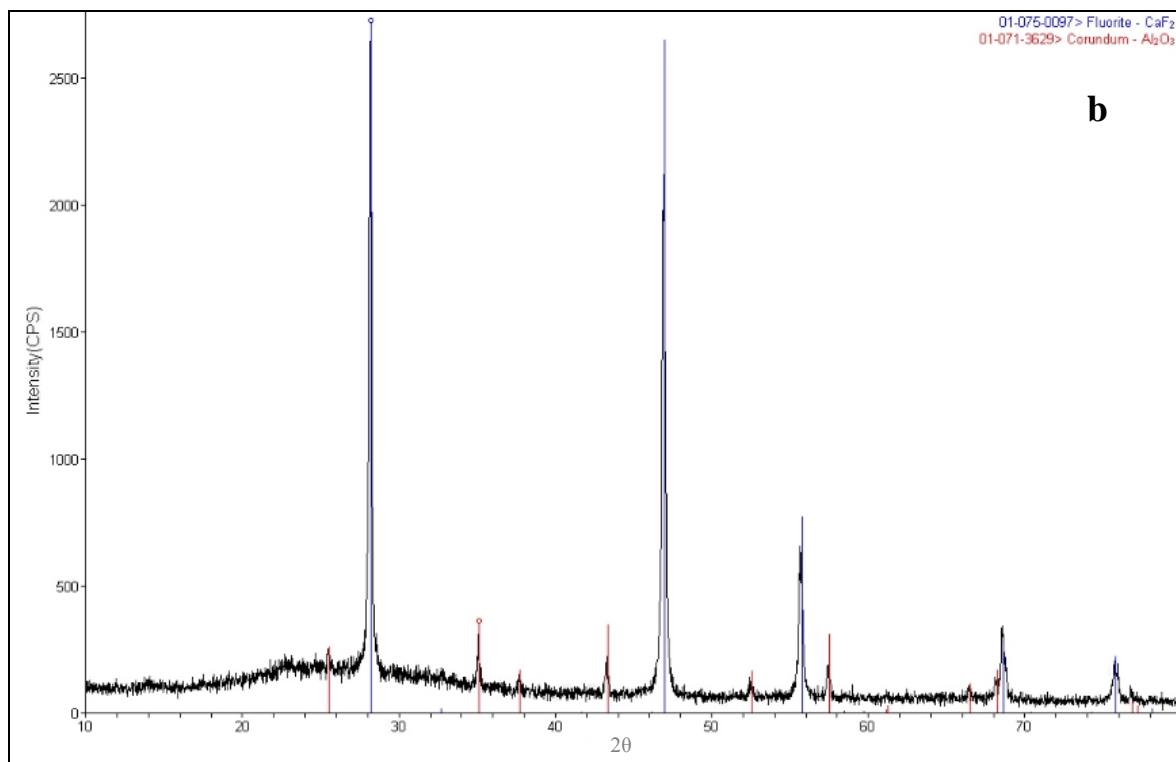


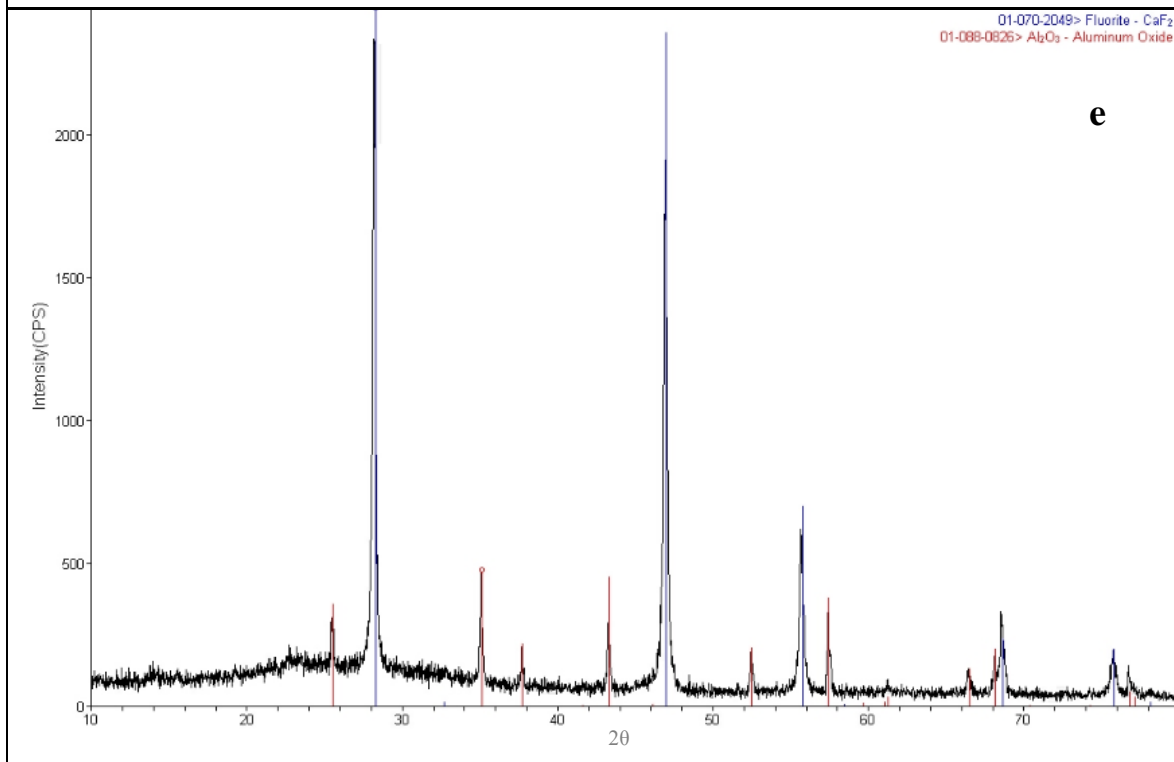
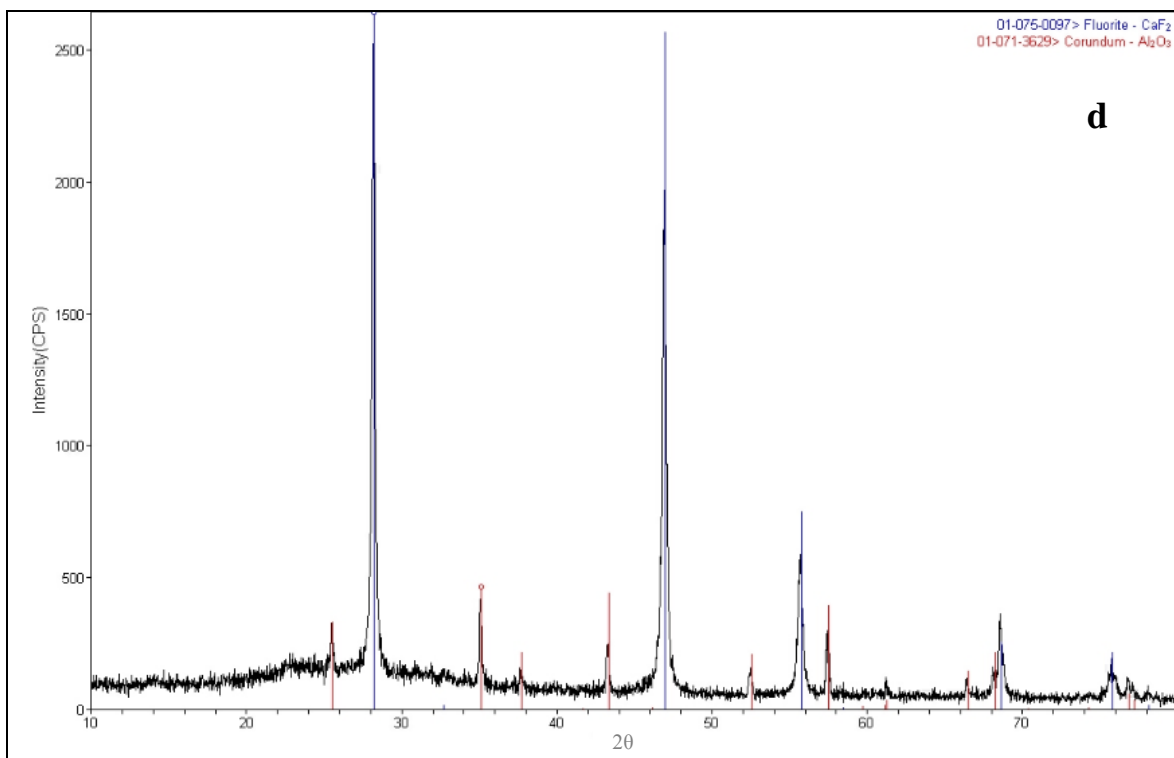
Figura 16 - Difractograma da padrão de mulite.

Na seleção das reflexões das várias fases para a análise quantitativa teve-se em conta diversos fatores, nomeadamente a existência de sobreposições, a intensidade relativa da reflexão em análise e a resolução dessas reflexões. De referir que as medidas das intensidades das reflexões selecionadas são determinadas pelas áreas integradas dos picos (subtração do fundo) e correspondem ao número de contagens no intervalo de varrimento  $2\theta$  adotado.

Foram realizadas misturas com diferentes quantidades de alumina (alumina + vidro), adicionando-se 1 g de padrão interno. A Figura 17 apresenta os espectros de raios X para as diferentes quantidades de alumina.









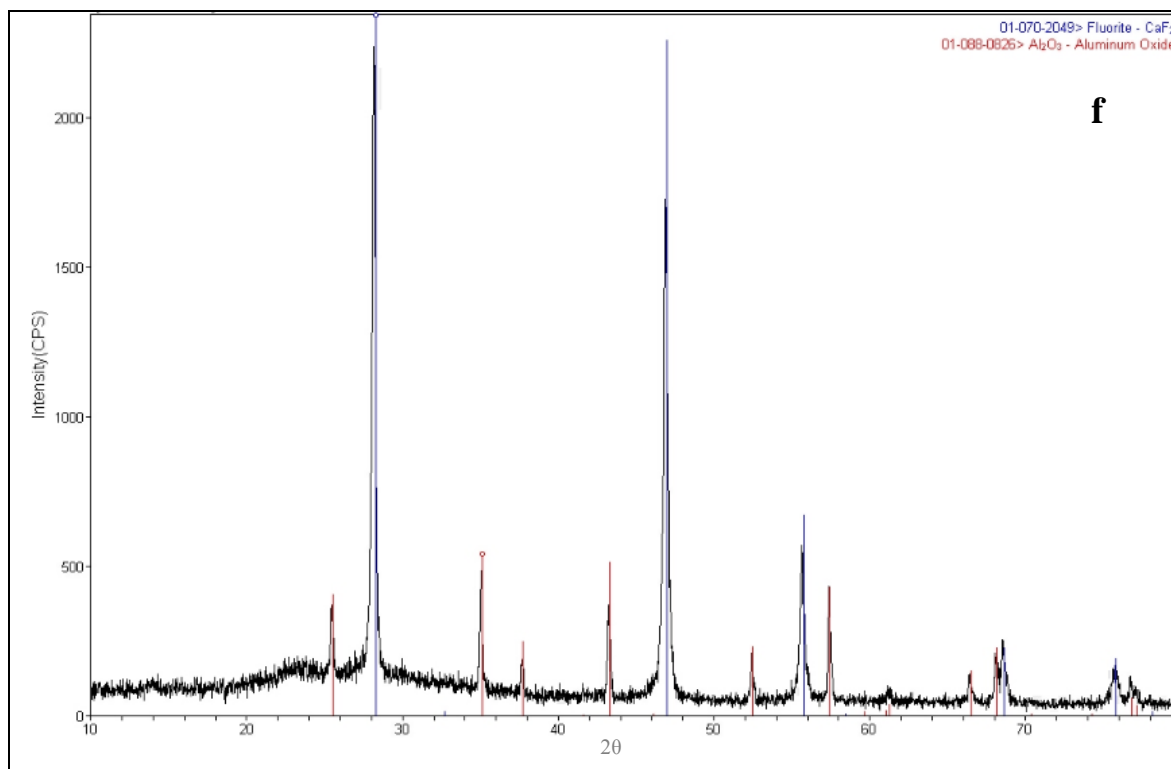


Figura 17 - Difractograma da mistura de  $\text{CaF}_2$ , a) 5, b) 7, c) 10, d) 13, e) 17, f) 20 %, em peso de alumina (alumina + vidro).

Utilizou-se um limite superior baixo porque, à partida, a quantidade de alumina na mulite era pequena. O limite inferior foi de 5 % porque foi a partir desse valor que foi possível detetar no difractograma a presença de alumina. Ao analisar a Figura 17 observa-se a existência em todos os espectros de uma ‘bossa’ correspondente a uma fase vítrea na amostra: trata-se do vidro pirex adicionado. Observa-se também a presença dos maximos correspondentes às fases de alumina e de fluoreto de cálcio. Nota-se também um aumento, não linear, da altura do pico de alumina à medida que a concentração em alumina aumenta.

Através da análise do espectro de cada amostra calculou-se a área, com base na diferença entre o ângulo final e o inicial a final da altura do pico, ou seja, efetuou-se o calculo da área do triangulo que formava o pico da fase de alumina e de fluoreto de cálcio, para esse efeito, nas tabelas 3 e 4 são apresentados os valores dos ângulos iniciais, ângulos finais, intensidade inicial, intensidade final, para a alumina e para o fluoreto de cálcio. Na tabela 5 é apresentado os valores das intensidades relativas. Os valores das intensidades são baseados nas contagens, pelo que têm unidades arbitrárias.

Tabela 3 – Condições de varrimento para as reflexões selecionadas para a fase de alumina.

<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)</b>	<b>Ângulo inicial (2θ)</b>	<b>Ângulo final (2θ)</b>	<b>Ângulo do máximo (2θ)</b>	<b>Intensidade inicial</b>	<b>Intensidade final</b>	<b>Intensidade máxima</b>
<b>5</b>	43,26	43,46	43,32	115	113	183
<b>7</b>	43,18	43,42	43,32	115	105	220
<b>10</b>	43,18	43,50	43,32	105	118	245
<b>13</b>	43,16	43,54	43,34	100	103	275
<b>17</b>	43,18	43,52	43,32	105	103	298
<b>20</b>	43,22	43, 48	43,26	108	143	368

Tabela 4 - Condições de varrimento para as reflexões selecionadas para a fase de fluoreto de cálcio.

<b>CaF<sub>2</sub> (%)</b>	<b>Ângulo inicial (2θ)</b>	<b>Ângulo final (2θ)</b>	<b>Ângulo do máximo (2θ)</b>	<b>Intensidade inicial</b>	<b>Intensidade final</b>	<b>Intensidade máxima</b>
<b>5</b>	27,72	28,70	28,24	220	188	2430
<b>7</b>	27,82	28,82	28,22	218	240	2640
<b>10</b>	27,82	28,58	28,26	213	238	2840
<b>13</b>	27,60	28,62	28,22	203	220	2520
<b>17</b>	27,82	28,62	28,22	225	233	2330
<b>20</b>	27,80	28,60	28,20	248	253	2233

Tabela 5 - Resultados experimentais obtidos para o traçado da curva de calibração de alumina

<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)</b>	<b>I Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>I CaF<sub>2</sub></b>	<b>I Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / I CaF<sub>2</sub></b>
<b>5</b>	6,90	1092,21	0,0063
<b>7</b>	13,20	1010,549	0,0130
<b>10</b>	21,36	992,20275	0,0215
<b>13</b>	32,97	1177,335	0,0280
<b>17</b>	36,86	840,4	0,0439
<b>20</b>	40,16	793	0,0506

Com base nos valores na tabela 5, é apresentada na Figura 18 a respetiva curva de calibração da alumina.

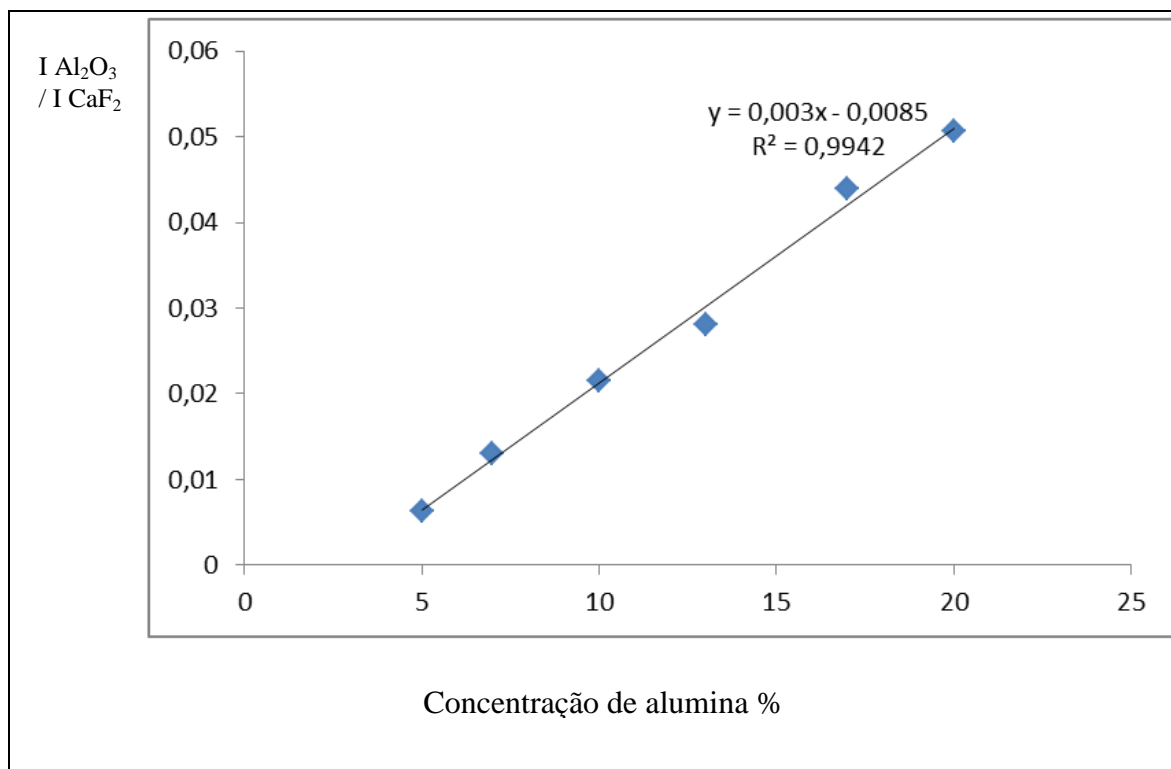


Figura 18 - Curva de calibração para a alumina. A equação da reta obtida por ajuste aos pontos experimentais é apresentada na figura.

Aplicou-se a curva de calibração da alumina no caso da amostra de mulite com as mesmas condições experimentais e a mesmo procedimento utilizado na curva de calibração. A Figura 19 apresenta o espectro de DRX da amostra de mulite com o padrão interno na razão de 2:1, respetivamente.

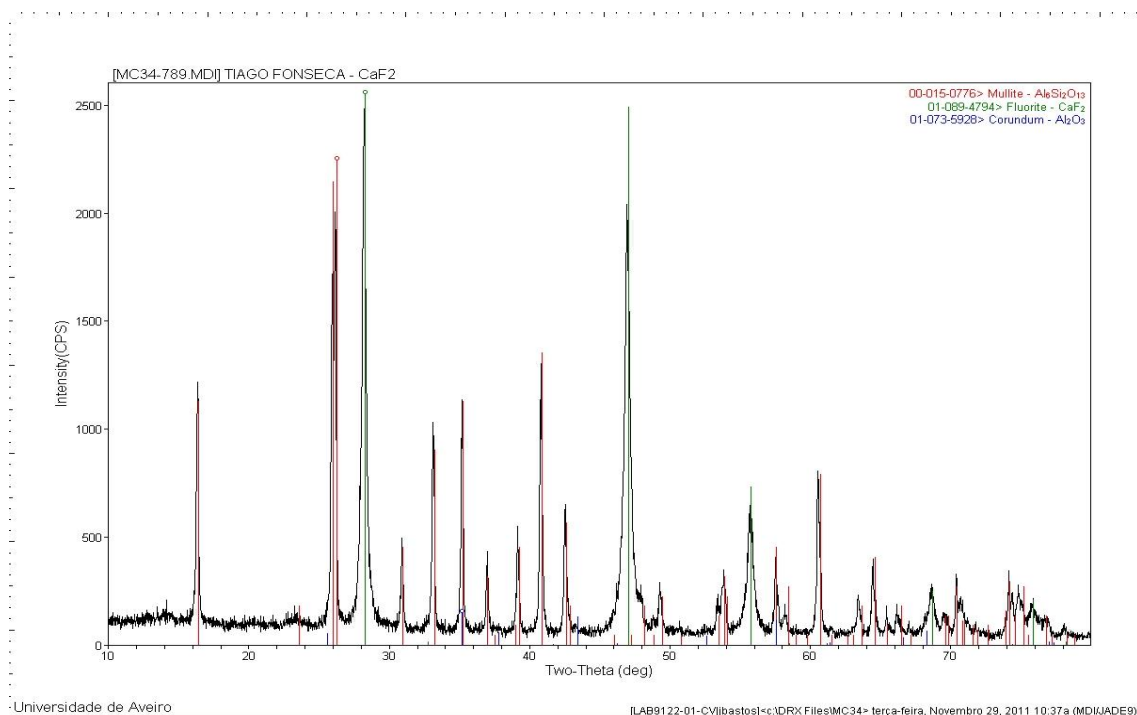


Figura 19 - Espectro de DRX da amostra de mulite com o padrão interno na razão de 2:1.

Através da Figura 19 é possível verificar a existência das três fases esperadas, mulite, fluoreto de cálcio e alumina. Nas tabelas 6 e 7 são apresentados as reflexões selecionadas para o cálculo de áreas das suas intensidades para as fases de alumina e fluoreto de cálcio na mistura de mulite com o padrão interno.

Tabela 6 – Condições de varrimento para as reflexões selecionadas para a fase de alumina na mulite.

$\text{Al}_2\text{O}_3$	Ângulo inicial (2 $\theta$ )	Ângulo final (2 $\theta$ )	Ângulo máximo (2 $\theta$ )	Intensidade inicial	Intensidade final	Intensidade máxima
	42,96	43,02	42,98	85	73	108

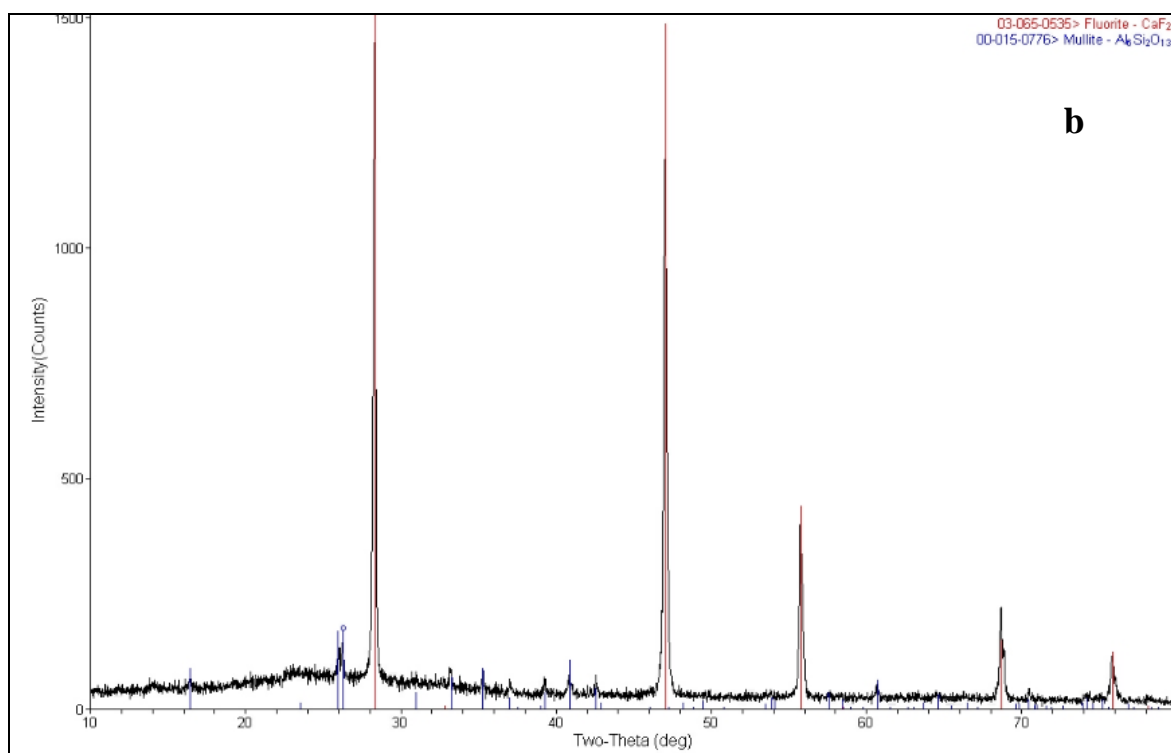
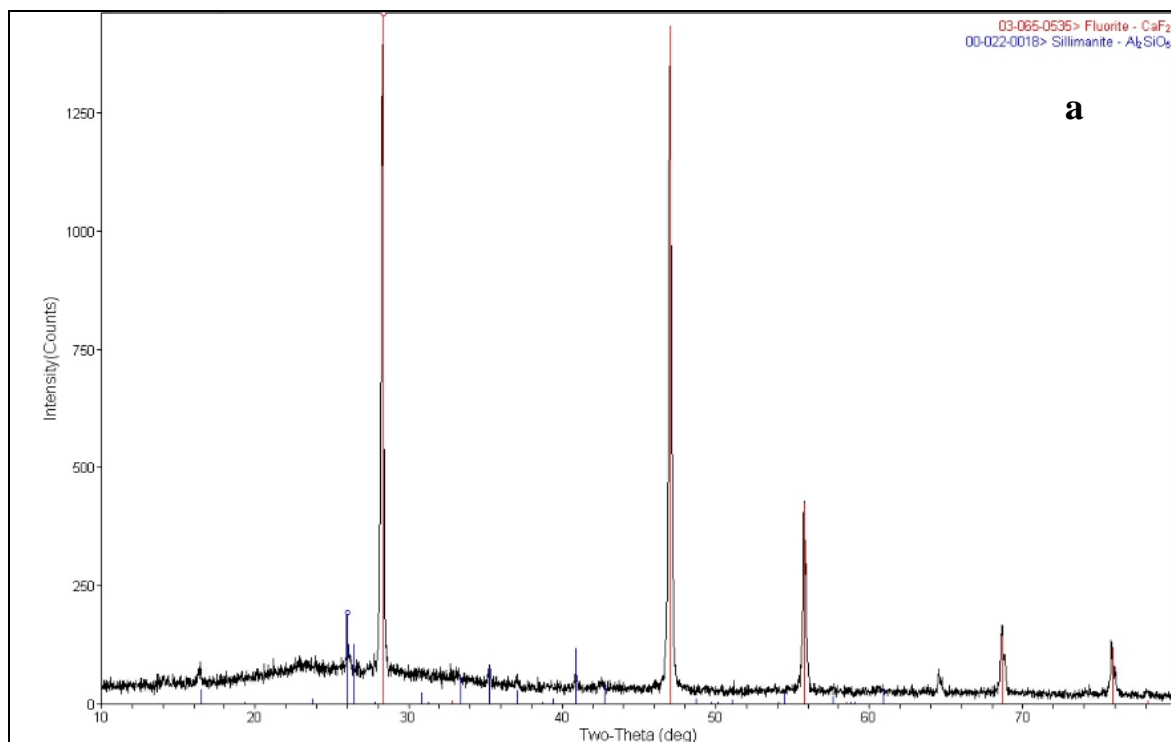
Tabela 7 – Condições de varrimento para as reflexões selecionadas para a fase de fluoreto de cálcio.

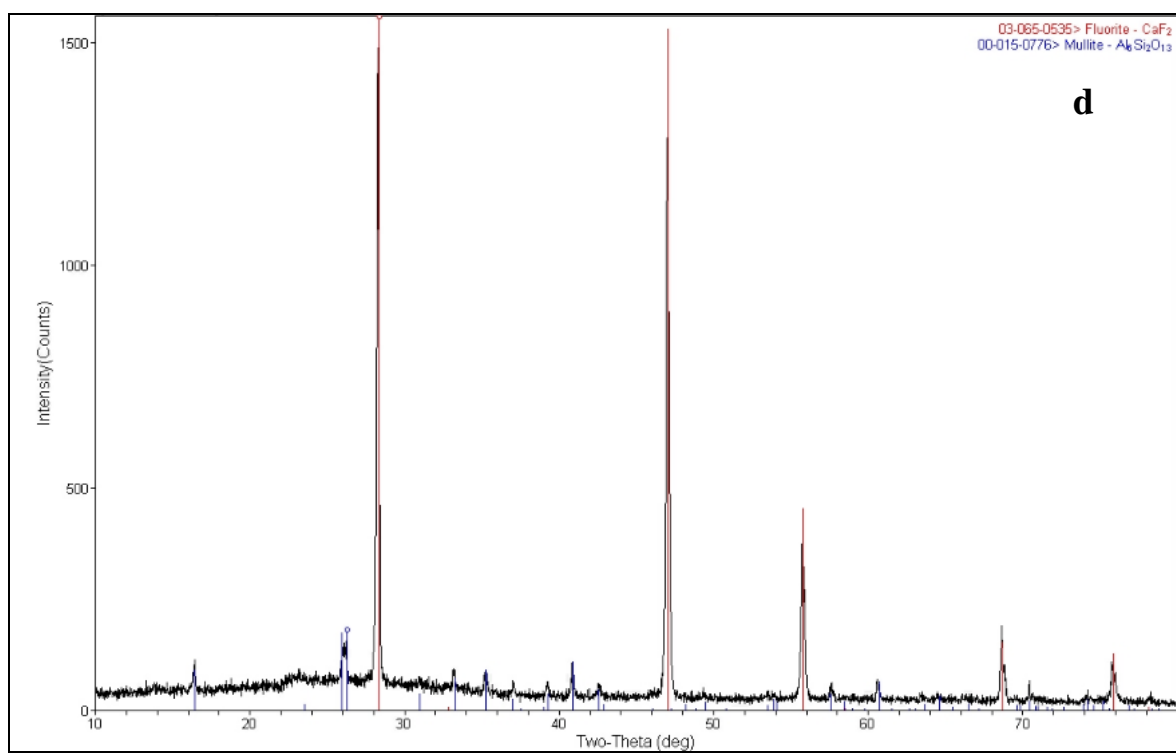
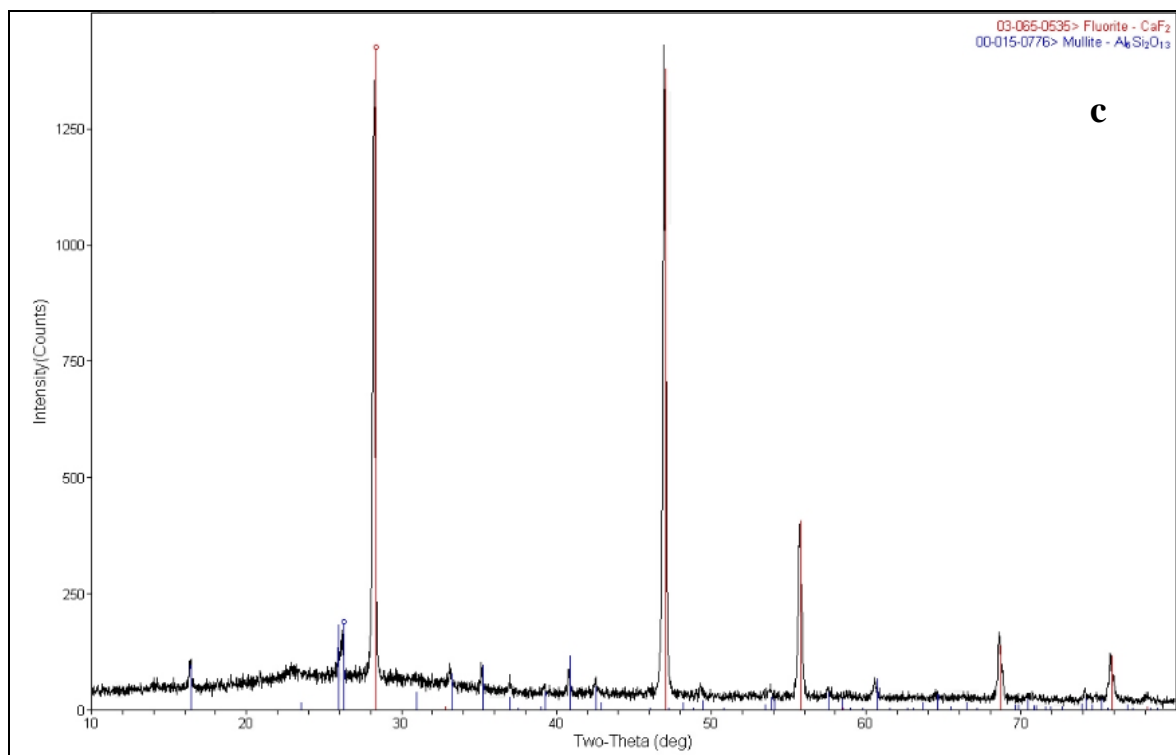
<b>CaF<sub>2</sub></b>	<b>Ângulo inicial (2θ)</b>	<b>Ângulo final (2θ)</b>	<b>Ângulo máximo (2θ)</b>	<b>Intensidade inicial</b>	<b>Intensidade final</b>	<b>Intensidade máxima</b>
	27,36	29,14	28,26	140	140	2480

Através dos valores das intensidades relativas da alumina ( $I_{Al_2O_3} / I_{CaF_2} = 0,003045$ ) foi possível calcular o teor em alumina existente na amostra de mulite usando a curva de calibração da Figura 18, chegando-se ao valor de 3,85 % (em massa). Este valor foi extrapolado da reta de calibração, no entanto como o limite inferior de alumina na reta é de 5%, só a partir deste valor é que é possível identificar a fase de mulite, sendo uma das limitações deste método a não identificação para limites inferiores muito baixos.

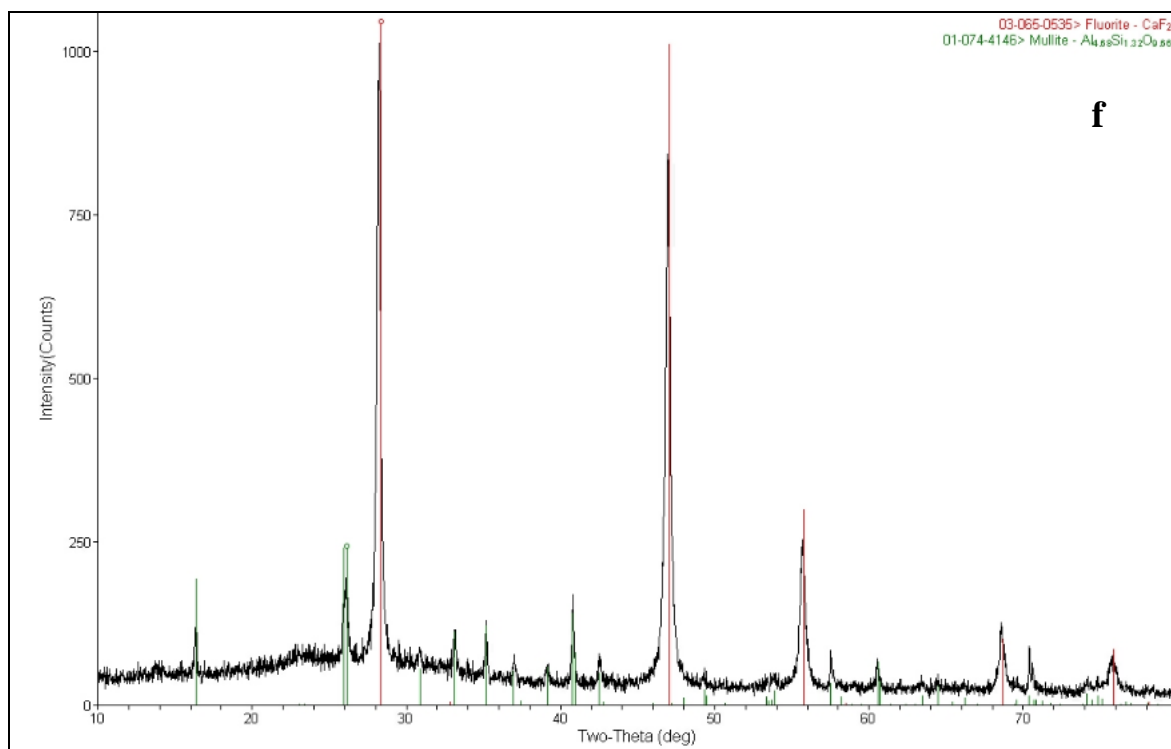
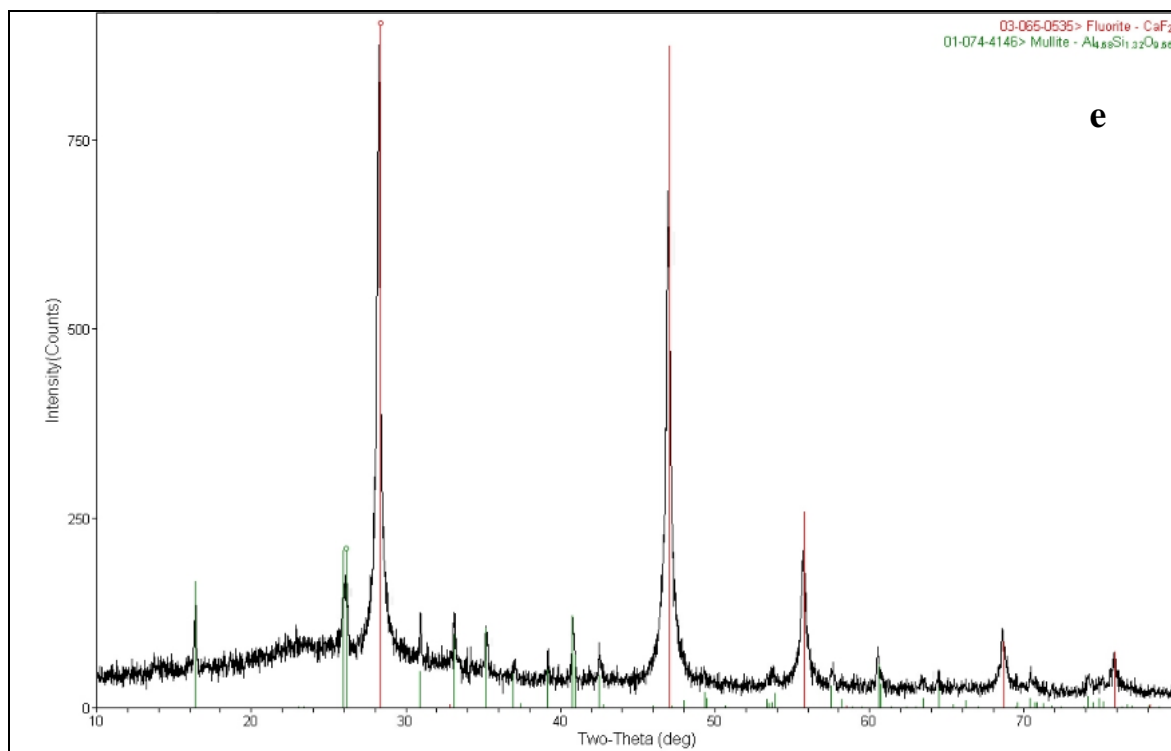
Utilizando a mulite não corrigida com o teor de alumina, foram realizadas medidas utilizando como padrão interno o fluoreto de cálcio, fixando-se a sua quantidade em 1 g, e variando a quantidade de mulite com a fase vítrea, perfazendo um total de 2 g. O teor em mulite foi corrigido devido à presença da alumina nela determinada. O limite superior de mulite também foi aumentado devido ao facto de os cerâmicos tradicionais possuírem um teor em mulite considerável.

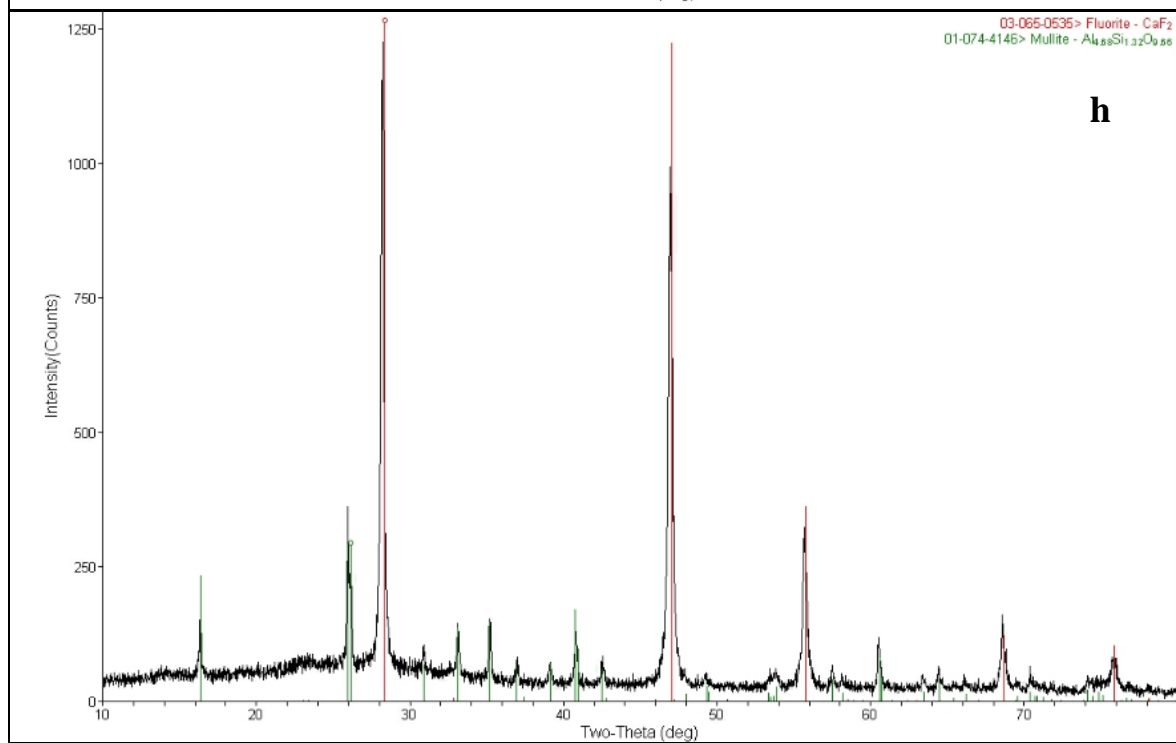
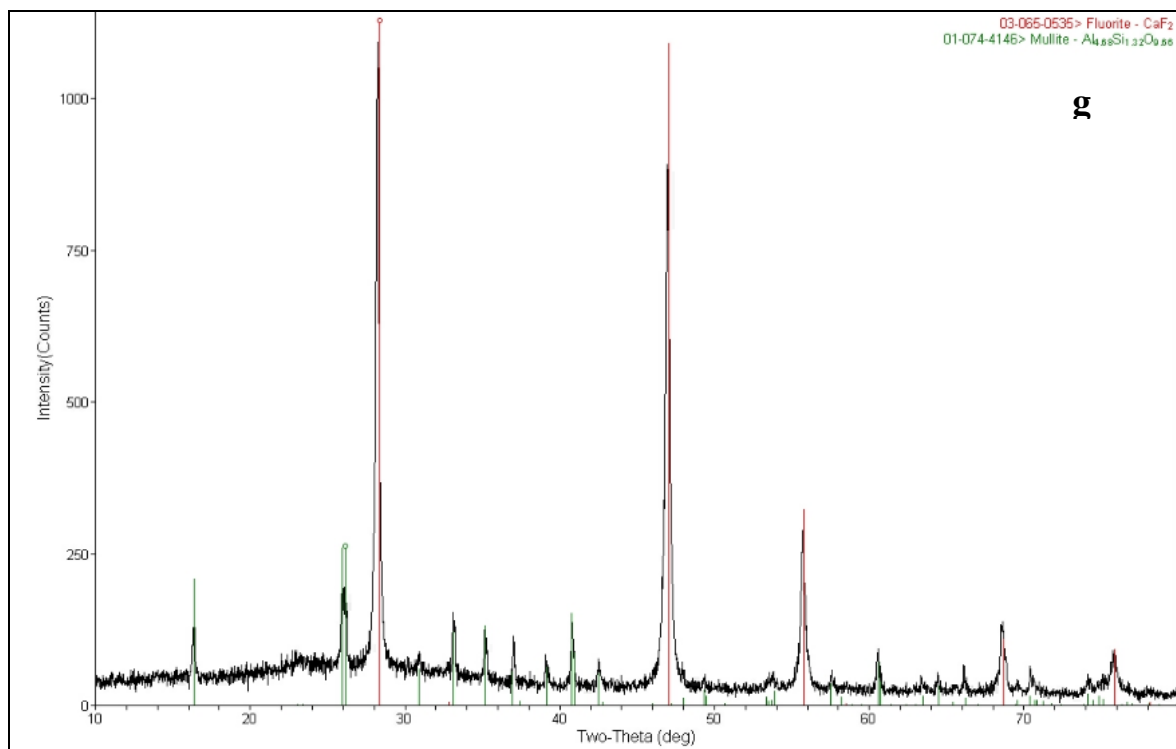
A Figura 20 apresenta os DRX com das amostras com diferentes quantidades de mulite. Observa-se, novamente, a existência em todos os espectros da bossa correspondente à fase vítrea adicionada (vidro pirex). Observa-se também os picos correspondentes à mulite e ao fluoreto de cálcio.











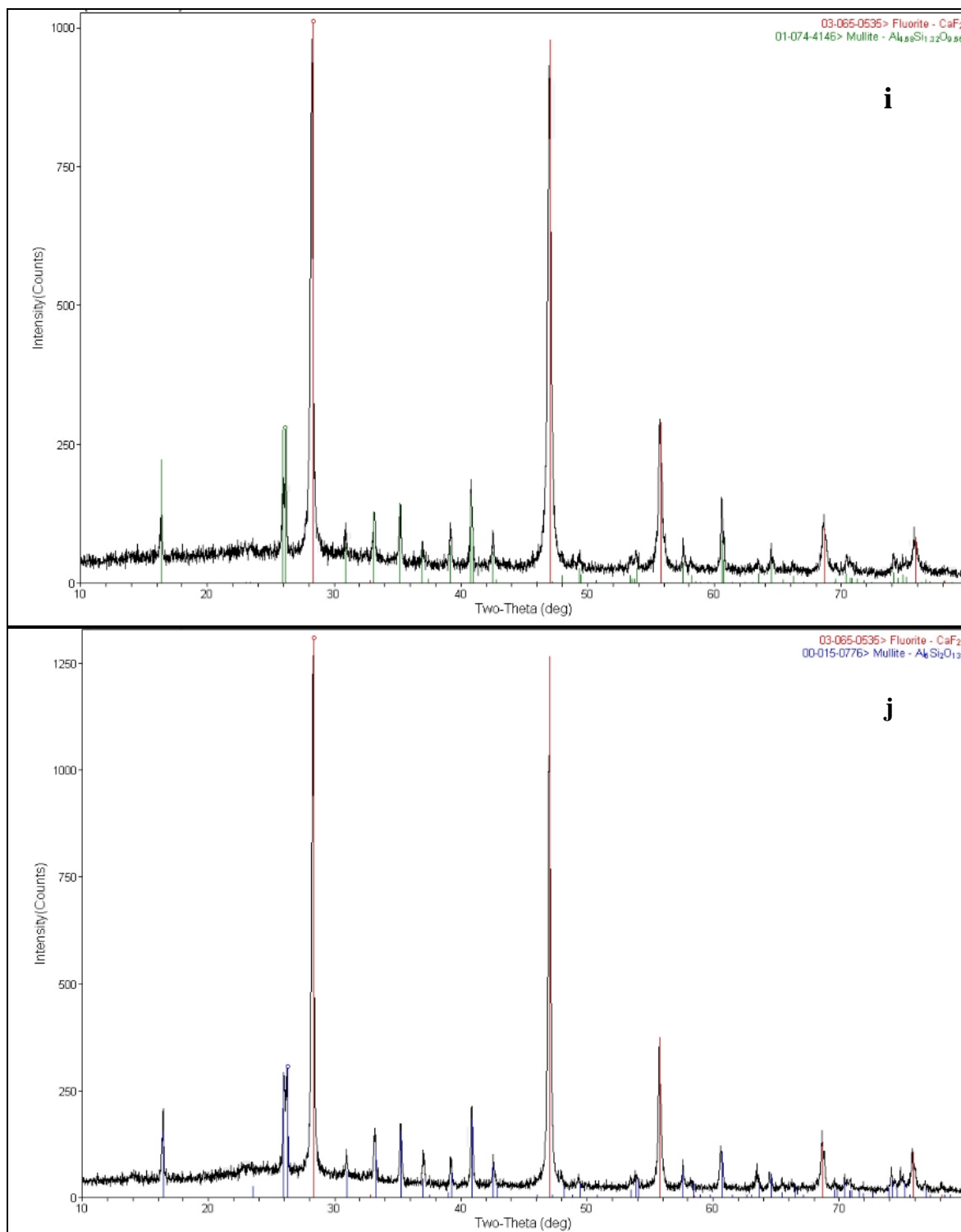


Figura 20 – Difratograma da mistura de CaF<sub>2</sub>, com a) 7, b) 10, c) 13, d) 15, e) 17, f) 21, g) 25, h) 28, i) 31, j) 35% em peso de mulite (mulite + vidro).

Nas tabelas 8 e 9 são apresentados os valores dos ângulos iniciais, ângulos finais, intensidade inicial, intensidade final, para as fases de mulite e fluoreto de cálcio nos diferentes teores em mulite. Na tabela 10 é apresentada as intensidades relativas.

Tabela 8 – Condições de varrimento para as reflexões selecionadas para a fase de mulite para os diferentes teores em mulite.

<b>Mulite</b>	<b>Ângulo inicial (2<math>\theta</math>)</b>	<b>Ângulo final (2<math>\theta</math>)</b>	<b>Ângulo máximo (2<math>\theta</math>)</b>	<b>Intensidade inicial</b>	<b>Intensidade final</b>	<b>Intensidade máxima</b>
<b>7</b>	25,98	26,14	26,02	103	97	187
<b>10</b>	25,90	26,36	26,30	108	97	153
<b>13</b>	25,94	26,36	26,00	96	83	158
<b>15</b>	25,90	26,32	26,18	93	94	171
<b>17</b>	25,86	26,34	26,20	104	96	198
<b>21</b>	25,84	26,32	26,12	99	97	194
<b>25</b>	25,80	26,32	26,16	80	83	214
<b>28</b>	25,88	26,3	26,00	119	129	362
<b>31</b>	25,90	26,34	26,24	84	96	279
<b>35</b>	25,86	26,38	26,24	93	98	303

Tabela 9 - Condições de varrimento para as reflexões selecionadas para a fase de fluoreto de cálcio para os diferentes teores em mulite.

<b>CaF<sub>2</sub></b>	<b>Ângulo inicial (2θ)</b>	<b>Ângulo final (2θ)</b>	<b>Ângulo máximo (2θ)</b>	<b>Intensidade inicial</b>	<b>Intensidade final</b>	<b>Intensidade máxima</b>
<b>7</b>	28,04	28,54	28,32	115	136	1392
<b>10</b>	28,02	28,60	28,32	107	109	1443
<b>13</b>	28,02	28,54	28,30	113	112	1486
<b>15</b>	28,00	28,54	28,26	112	95	1353
<b>17</b>	27,82	28,80	28,28	127	140	874
<b>21</b>	27,90	28,62	28,28	151	158	1011
<b>25</b>	27,84	28,66	28,26	139	126	1091
<b>28</b>	27,82	28,64	28,26	111	124	1224
<b>31</b>	27,88	28,66	28,26	107	100	978
<b>35</b>	27,96	28,66	28,30	93	105	1266

Tabela 10 - Resultados experimentais obtidos para o traçado da curva de calibração da mulite

<b>%Mulite</b>	<b>I<sub>Mulite</sub></b>	<b>I<sub>CaF2</sub></b>	<b>I<sub>Mulite</sub> / I<sub>CaF2</sub></b>
<b>7</b>	6,960	316,625	0,02198
<b>10</b>	11,615	387,875	0,02995
<b>13</b>	14,385	357,11	0,04028
<b>15</b>	16,275	337,365	0,04824
<b>17</b>	22,080	377,806	0,05844
<b>21</b>	23,040	308,340	0,07472
<b>25</b>	34,450	372,060	0,09259
<b>28</b>	49,980	453,665	0,11017

<b>31</b>	41,480	341.055	0,12162
<b>35</b>	53,950	407,925	0,13225

Com base nos valores das tabelas anteriores é apresentada na Figura 21 a curva de calibração da mulite.

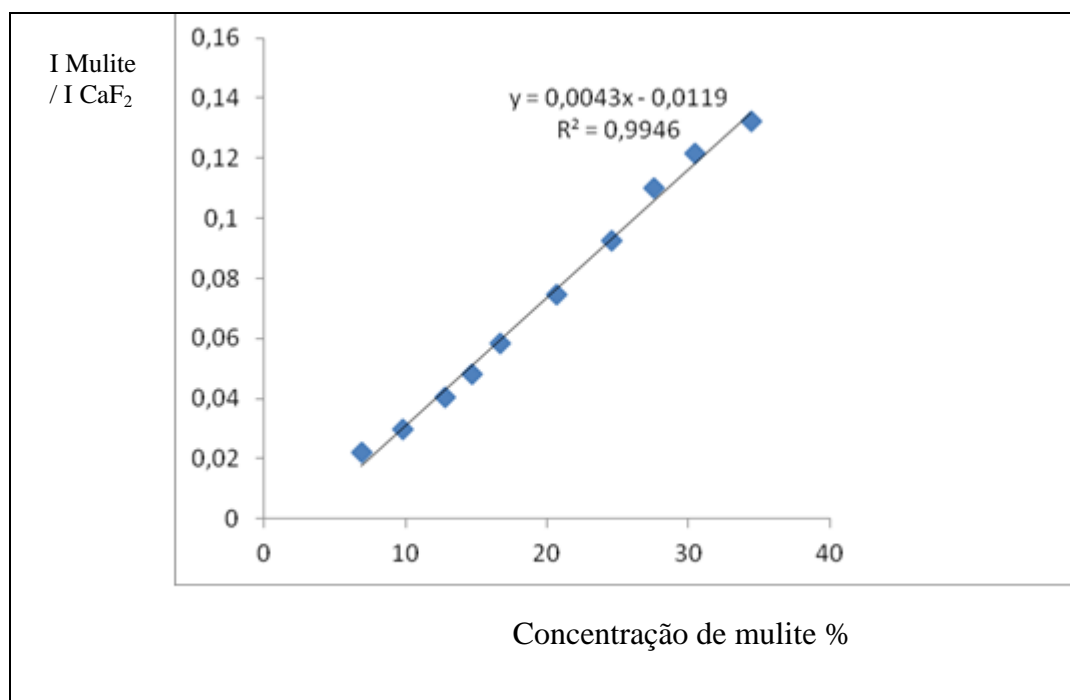


Figura 21 - – Curva de calibração da mulite. A equação da reta obtida é apresentada na figura.

Foi aplicada a curva de calibração da mulite na amostra de chamote com as mesmas condições experimentais e a mesmo procedimento utilizado na curva de calibração. A Figura 22 apresenta o espectro de DRX da amostra de chamote com o padrão interno fluoreto de cálcio na razão 2:1, respetivamente.

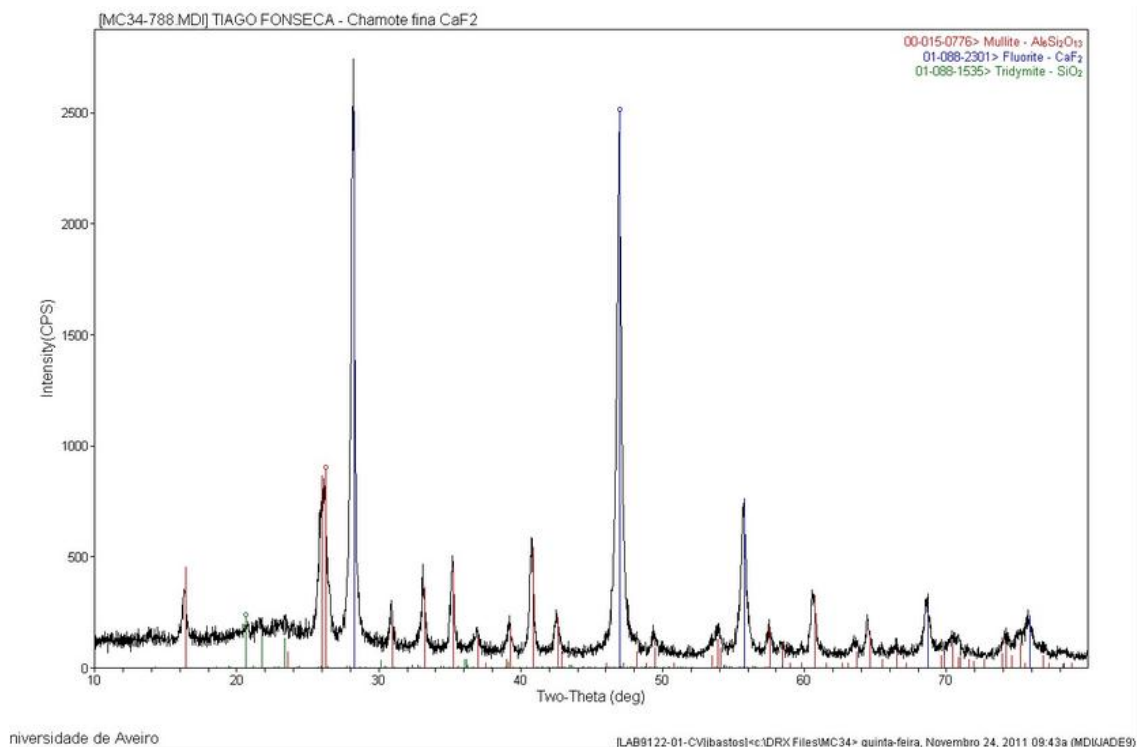


Figura 22 – Espetro de DRX da amostra de chamote com o padrão interno fluoreto de cálcio na razão 2:1, respetivamente.

Nas tabelas 11 e 12 são apresentadas as reflexões selecionadas para o cálculo de áreas das suas intensidades para as fases de mulite e fluoreto de cálcio. Os valores das intensidades são baseados nas contagens, pelo que têm unidades arbitrárias.

Tabela 11 – Condições de varrimento para as reflexões selecionadas para a fase de mulite.

Mulite	Ângulo inicial (2θ)	Ângulo final (2θ)	Ângulo máximo (2θ)	Intensidade inicial	Intensidade final	Intensidade maxima
	25,7	26,72	26,2	170	158	848

Tabela 12 – Condições de varrimento para as reflexões selecionadas para a fase fluoreto de cálcio.

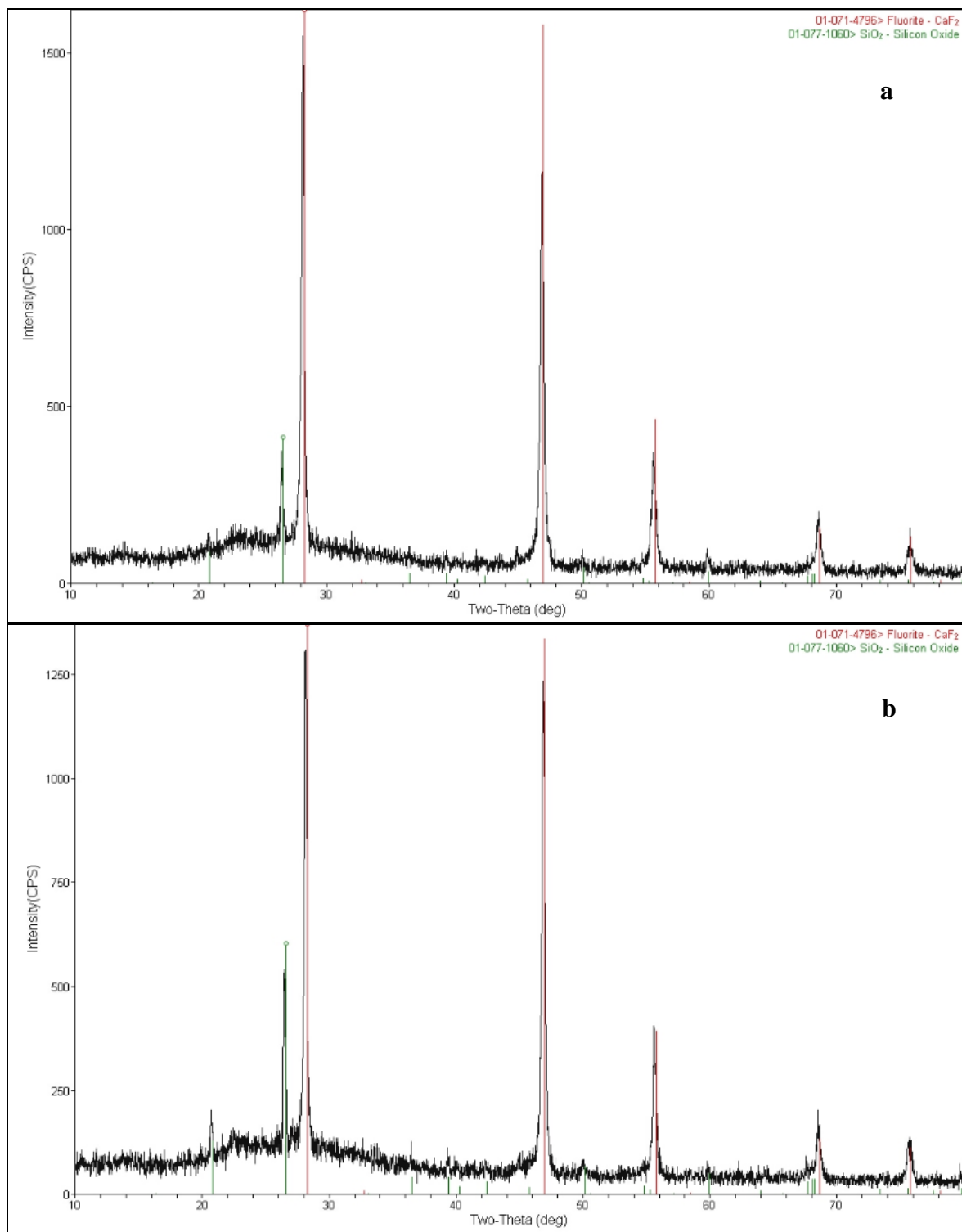
<b>CaF<sub>2</sub></b>	<b>Ângulo inicial (2θ)</b>	<b>Ângulo final (2θ)</b>	<b>Ângulo máximo (2θ)</b>	<b>Intensidade inicial</b>	<b>Intensidade final</b>	<b>Intensidade máxima</b>
	27,42	28,86	28,26	148	145	2738

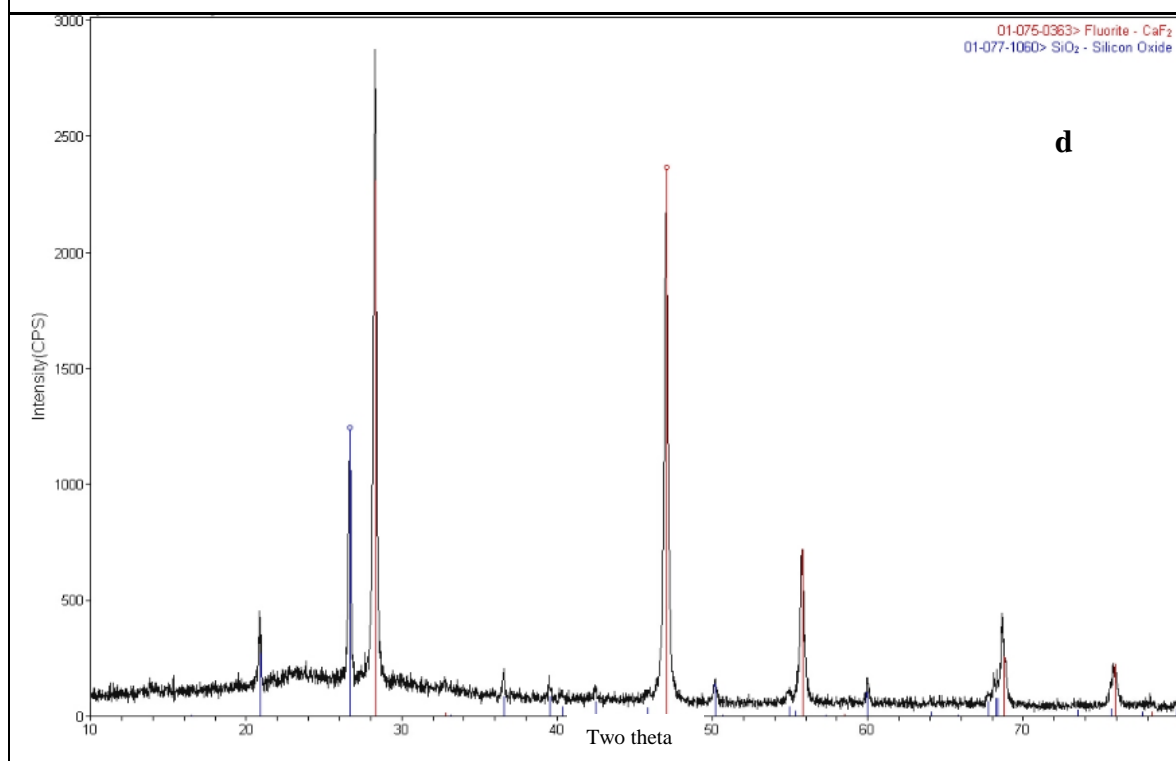
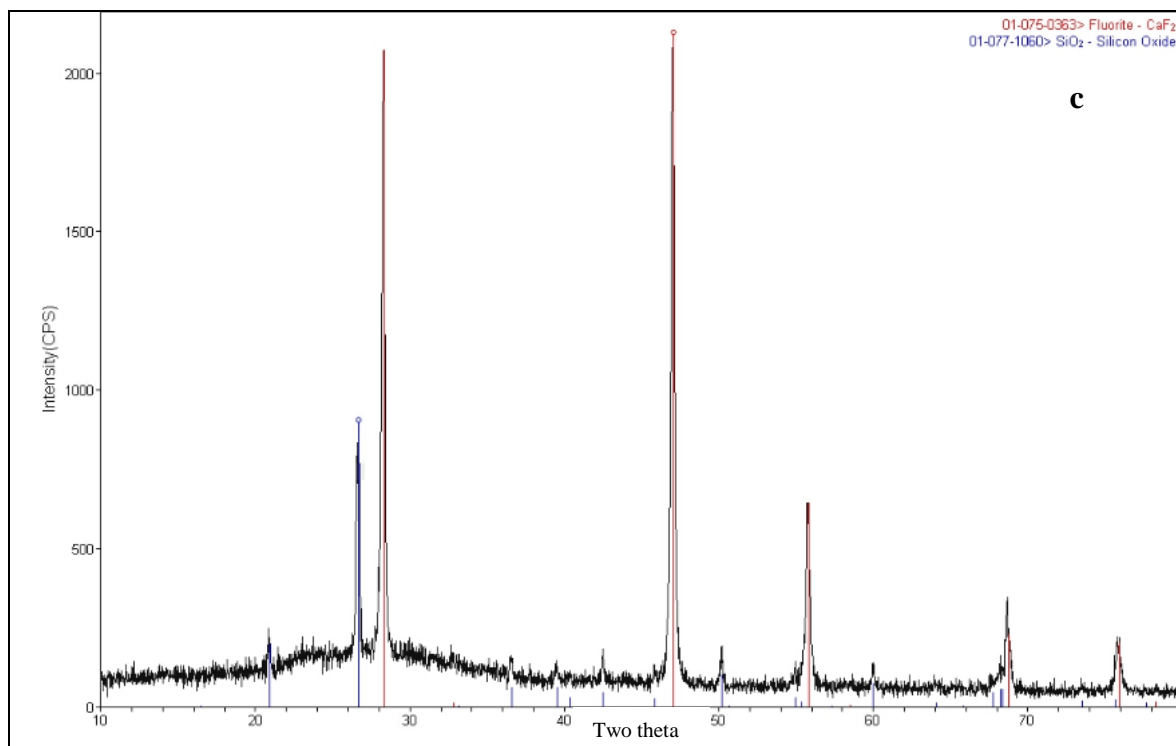
Aplicando o método de quantificação, foi verificada na amostra de chamote, com a preparação de acordo com o mesmo procedimento utilizado para as misturas de calibração e com as mesmas condições instrumentais, através da intensidade relativa da mulite ( $I_{\text{Mulite}} / I_{\text{CaF}_2} = 0,2128$ ), que ela é constituída por 52,26% em massa de mulite.

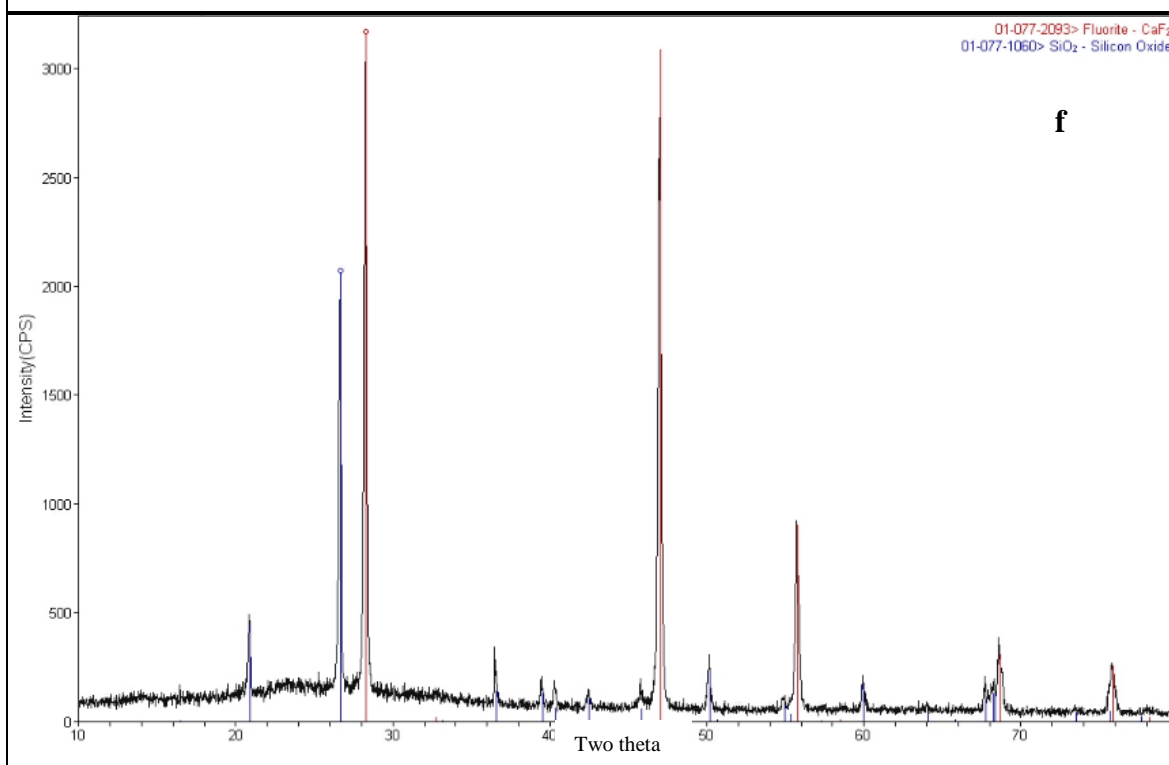
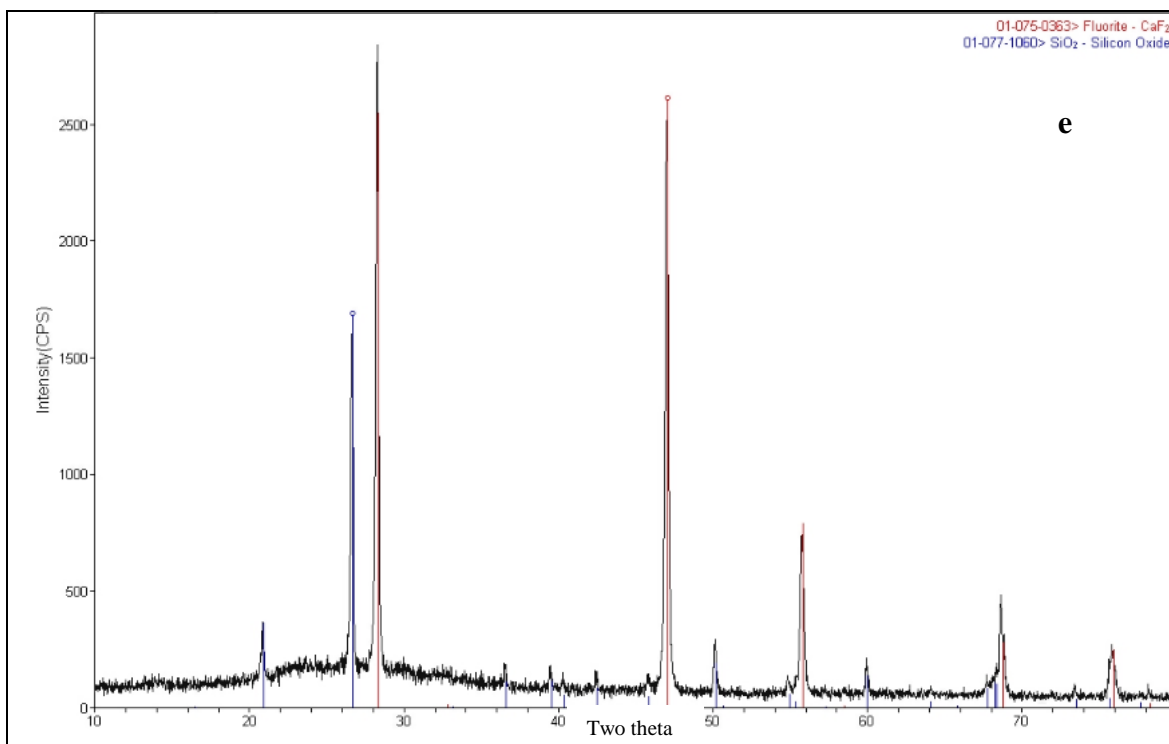
#### 4. Curva de calibração do quartzo.

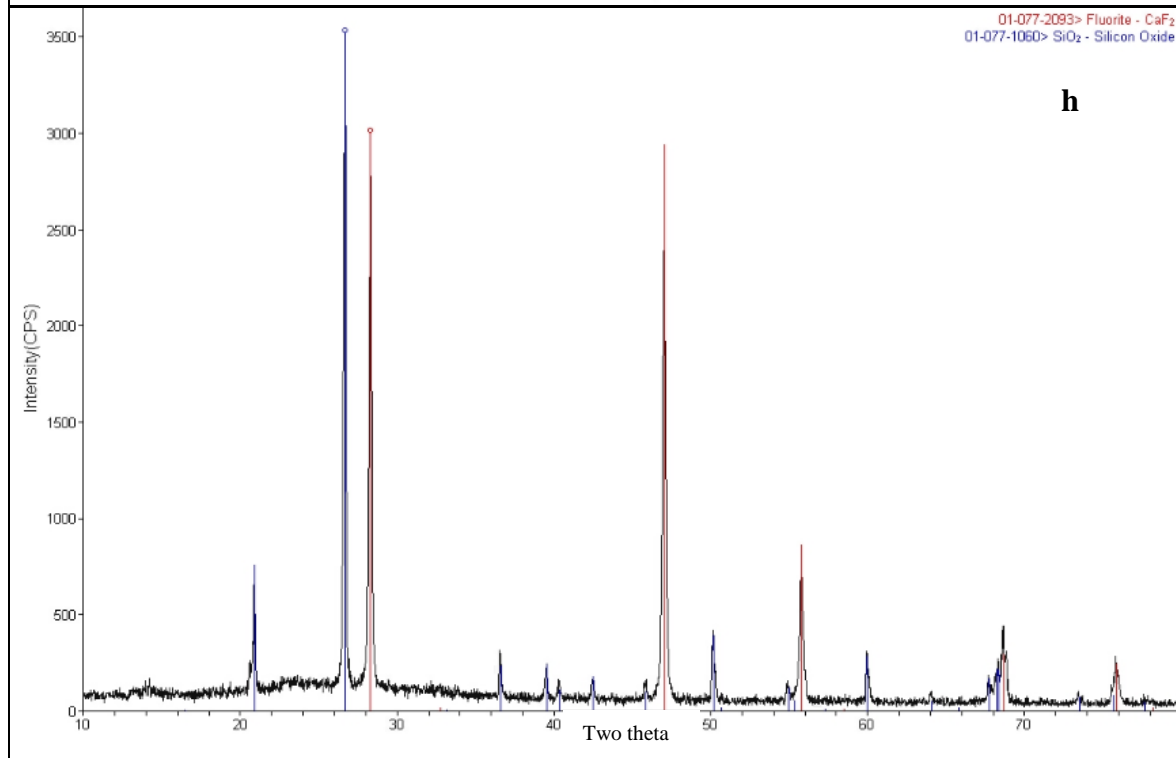
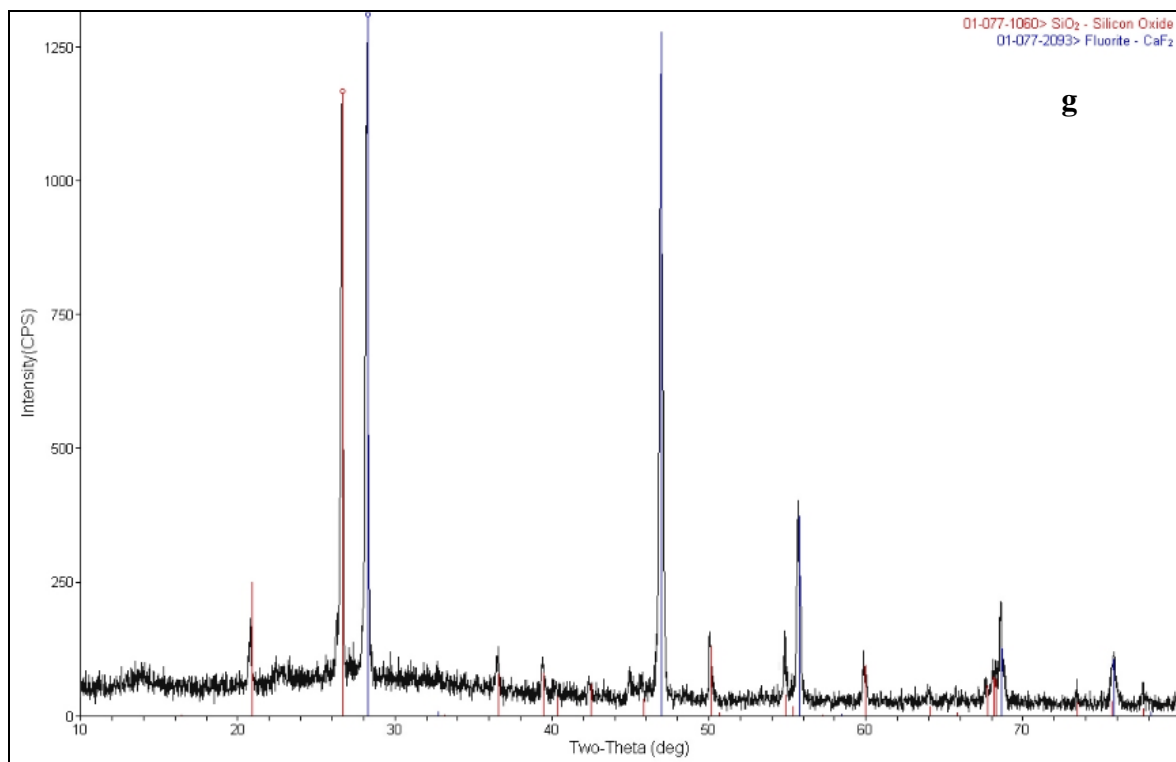
Para a realização da curva de calibração da sílica foram feitas medidas utilizando como padrão interno o fluoreto de cálcio, fixando a sua proporção em 1 g e variando a quantidade de alumina para 5%, 7%, 10%, 13%, 17%, 20%, 25%, 28%, 31%, 35% e 40%, respetivamente. Foi aumentado o limite superior de deteção para a sílica devido aos cerâmicos tradicionais possuírem um elevado teor em sílica na sua composição. A Figura 23 apresenta os espectros de raio X.

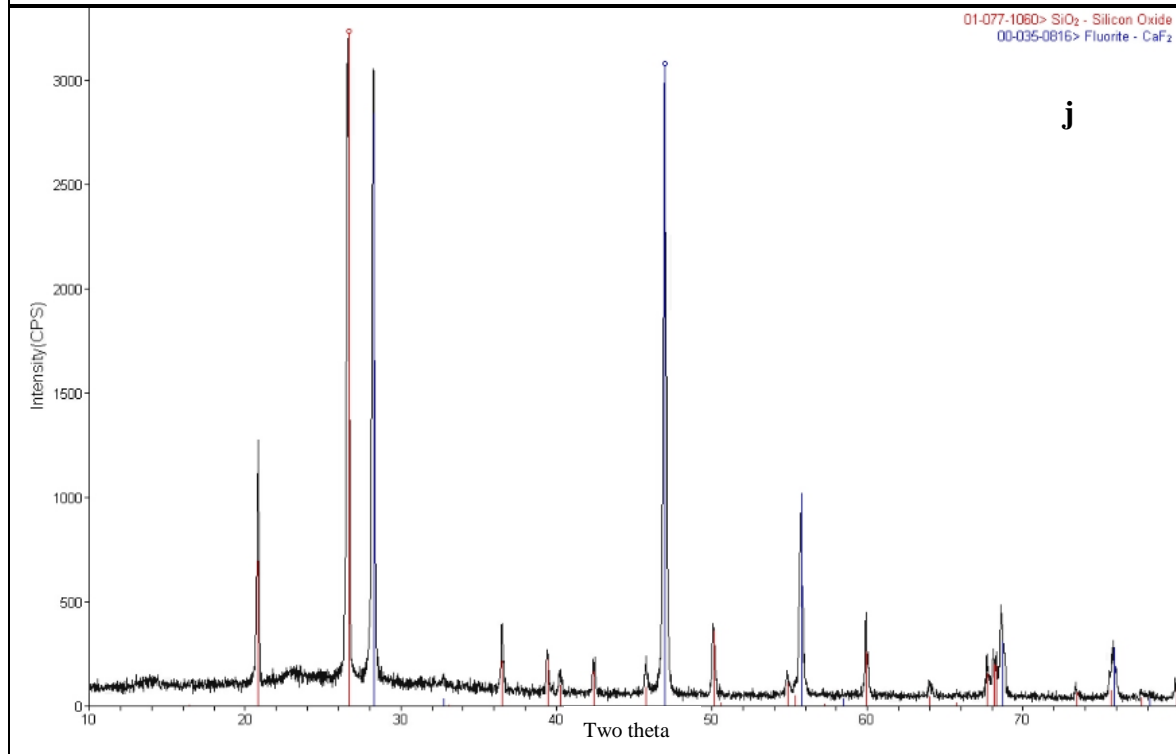
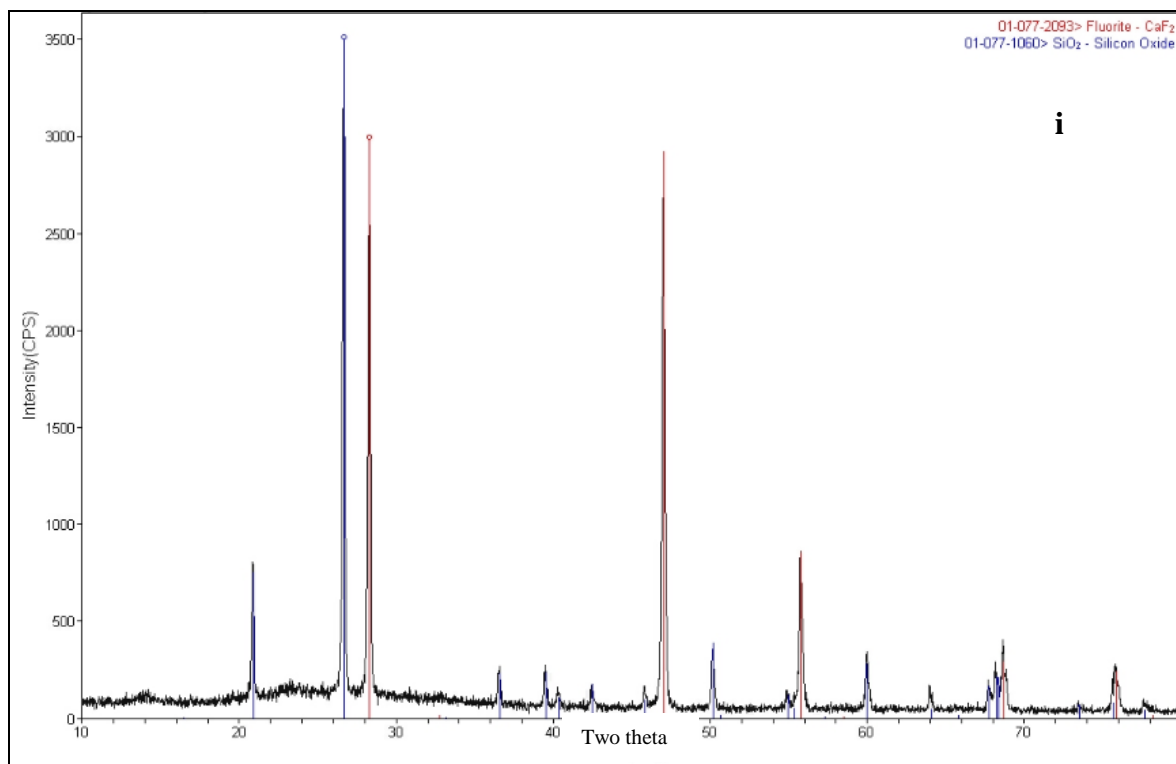












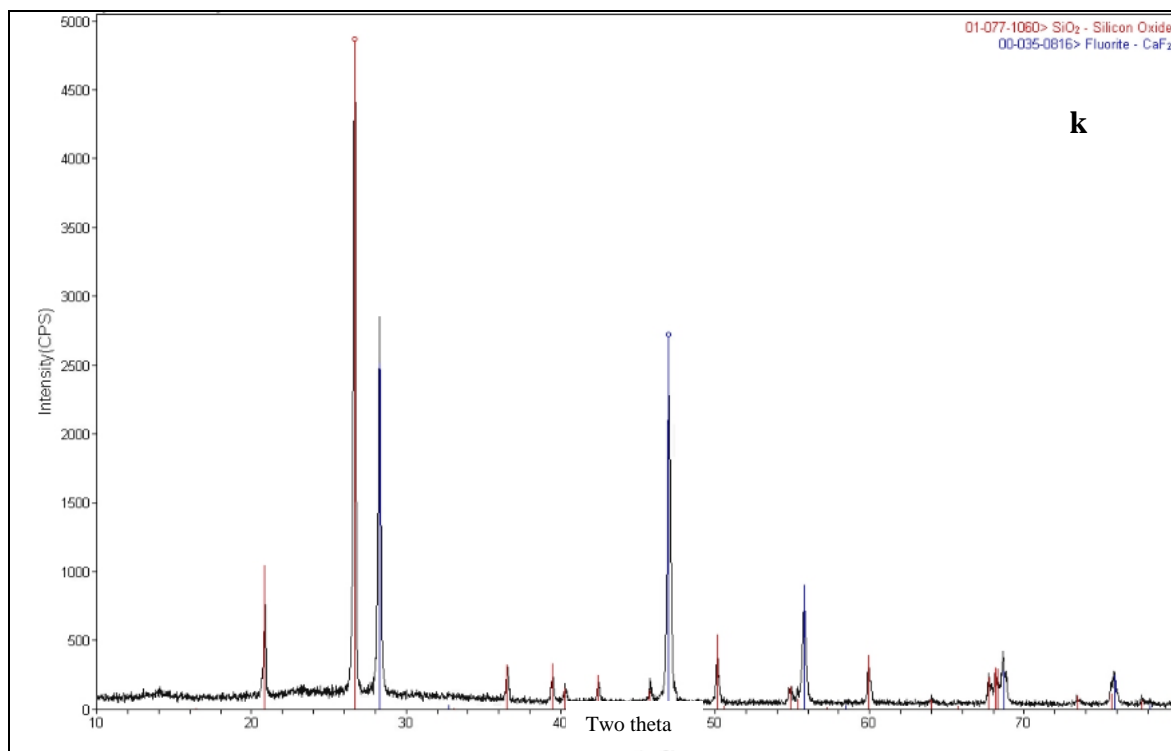


Figura 23 – Difractogramas da mistura de  $\text{CaF}_2$ , com a) 5, b) 7, c) 10, d) 13, e) 17, f) 20, g) 25, h) 28, i) 31, j) 35 e k) 40 %, em peso de quartzo (quartzo + vidro).

Ao analisar a Figura 23 observa-se a existência em todos os espectros da ‘bossa’ correspondente ao vidro pirex e os picos referentes às fases de sílica e fluoreto de cálcio. As intensidades da quartzo aumentam com o aumento do teor em quartzo presente nas misturas. Efetuou-se o cálculo das áreas de intensidades dos maximos das fases de sílica e fluoreto de cálcio. Para esse efeito na tabela 13 e 14 são apresentados os valores dos ângulos iniciais, ângulos finais, intensidade inicial, intensidade final, para o quartzo e para o fluoreto de cálcio. Na tabela 15 apresenta-se as intensidades integradas.

Tabela 13 – Condições de varrimento para as reflexões selecionadas para a fase de quartzo.

<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Ângulo inicial (2θ)</b>	<b>Ângulo final (2θ)</b>	<b>Ângulo máximo (2θ)</b>	<b>Intensidade inicial</b>	<b>Intensidade final</b>	<b>Intensidade maxima</b>
<b>5</b>	26,38	26,72	26,52	140	160	373
<b>7</b>	26,36	26,76	26,54	133	135	538
<b>10</b>	26,42	26,94	26,72	193	188	878
<b>13</b>	26,44	27,00	26,70	188	125	1163
<b>17</b>	26,30	26,92	26,68	195	183	1600
<b>20</b>	26,36	26,96	26,68	193	180	1933
<b>25</b>	26,44	26,82	26,68	170	138	1143
<b>28</b>	26,36	26,88	26,64	230	240	3193
<b>31</b>	26,38	26,98	26,72	220	233	3463
<b>35</b>	26,36	27,00	16,72	180	220	3485
<b>40</b>	26,42	26,94	26,74	273	240	4808

Tabela 14 – Condições de varrimento para as reflexões selecionadas para a fase de fluoreto de cálcio.

<b>CaF<sub>2</sub></b>	<b>Ângulo inicial (2θ)</b>	<b>Ângulo final (2θ)</b>	<b>Ângulo máximo (2θ)</b>	<b>Intensidade inicial</b>	<b>Intensidade final</b>	<b>Intensidade máxima</b>
<b>5</b>	27,72	28,60	28,22	170	168	1545
<b>7</b>	27,74	28,62	28,18	123	140	1308
<b>10</b>	27,74	28,68	28,32	175	203	2068
<b>13</b>	27,94	28,74	28,36	200	228	2870
<b>17</b>	27,78	28,66	28,30	195	188	2835
<b>20</b>	27,88	28,64	28,32	180	158	3088
<b>25</b>	28,00	28,48	28,26	163	140	1255
<b>28</b>	27,86	28,6	28,28	170	180	3048
<b>31</b>	27,86	28,74	28,34	158	155	2900
<b>35</b>	27,94	28,74	28,36	168	155	2905
<b>40</b>	27,92	28,68	28,34	190	168	2848



Tabela 15 - Resultados experimentais obtidos para o traçado da curva de calibração da quartzo.

<b>%SiO<sub>2</sub></b>	<b>I<sub>SiO<sub>2</sub></sub></b>	<b>I<sub>CaF<sub>2</sub></sub></b>	<b>I<sub>SiO<sub>2</sub></sub> / I<sub>CaF<sub>2</sub></sub></b>
<b>5</b>	37,8989	605,44	0,0626
<b>7</b>	80,80	517,66	0,1560
<b>10</b>	178,7156	886,78	0,2029
<b>13</b>	281,82	1062,4	0,2652
<b>17</b>	423,3	1163,14	0,3639
<b>20</b>	523,95	1108,84	0,4725
<b>25</b>	212,94	340,35	0,6257
<b>28</b>	769,08	1063,01	0,7235
<b>31</b>	970,95	1207,14	0,8043
<b>35</b>	1051,2	1097,4	0,9579
<b>40</b>	1182,74	1040,91	1,1360

Com base nos valores das tabelas anteriores é apresentada na Figura 24 a curva de calibração da quartzo.

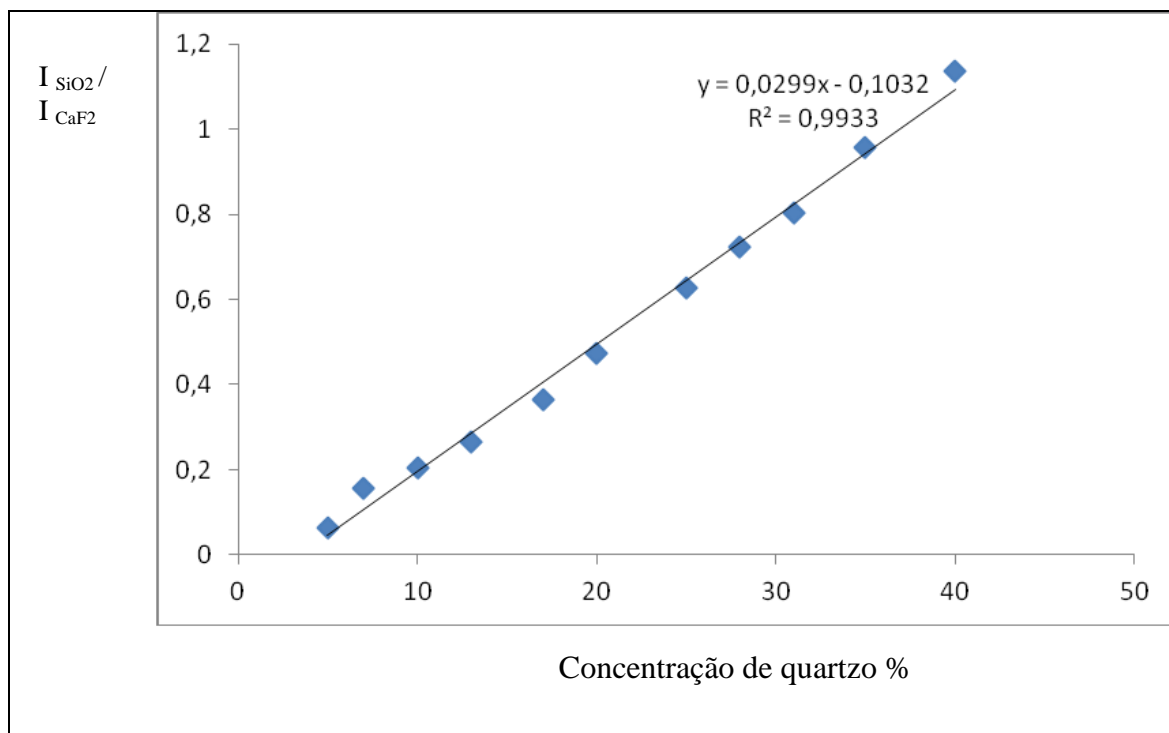


Figura 24 – Curva de calibração do quartzo. A equação da reta obtida é apresentada na figura.

A curva foi realizada com o intuito de quantificar a presença de sílica em forma de quartzo nos cerâmicos tradicionais; como amostra fornecida (chamote) possui, porém, sílica na forma de tridimite, a quantificação da tridimite nesta amostra não será exata. Apesar de alguns fatores não influenciarem as intensidades tal como o coeficiente de absorção, igual para os dois devido a serem polimórficos da sílica, existem outros factores que influenciam as intensidades como por exemplo a estrutura cristalina que no caso do quartzo é trigonal e na tridimite triclínica. Decidiu-se, contudo, utilizar a curva de calibração da sílica em forma de quartzo, verificando a validade dos resultados posteriormente na dilatometria.

Na Figura 22 foi possível verificar-se a presença da tridimite, podendo desde já adiantar-se que num teor muito baixo devido a uma intensidade relativa muito baixa. Na tabela (16 e 17) apresentam-se as condições de varrimento para as reflexões seleccionadas para as fases de sílica e fluoreto de cálcio, atendendo a que os valores das intensidades são baseados nas contagens, pelo que têm unidades arbitrárias.

Tabela 16 – Condições de varrimento para as reflexões selecionadas para a fase de sílica na chamote.

SiO <sub>2</sub>	Ângulo inicial (2θ)	Ângulo final (2θ)	Ângulo máximo (2θ)	Intensidade inicial	Intensidade final	Intensidade máxima
	20,48	21,00	20,84	135	125	205

Tabela 17 – Condições de varrimento para as reflexões selecionadas para a fase de fluoreto de cálcio.

CaF <sub>2</sub>	Ângulo inicial (2θ)	Ângulo final (2θ)	Ângulo máximo (2θ)	Intensidade inicial	Intensidade final	Intensidade máxima
	27,42	28,86	28,26	148	145	2738

Através do uso da curva de calibração da sílica calibrada na fase de quartzo chegou-se à conclusão de que a intensidade relativa da tridimite ( $I_{\text{SiO}_2} / I_{\text{CaF}_2} = 0,01045$ ) equivale a um teor de 3,8 % na amostra de argila queimada (chamote). Este valor não tem a exatidão desejada; como se trata de uma intensidade relativa muito baixa, este valor não deve, todavia, ser muito diferente da quantidade real de tridimite na chamote.

## 5. Aplicação do método na determinação dos principais constituintes cristalinos dos cerâmicos tradicionais: determinação do teor em material vítreo.

Conforme foi referido, a proporção de constituintes não cristalinos (fase vítrea) é muito importante para se perceber as propriedades dos materiais cerâmicos. É pois neste contexto que surge a determinação dos principais constituintes cristalinos dos cerâmicos tradicionais (sílica e mullite) por difractometria de raios X, sendo o teor em fase vítrea  $M_V$  determinado pela expressão:

$$M_V = 100 - [(\sum \text{constituintes cristalinos}) + PR] \quad (3.1)$$

em que PR é a perda ao rubro. Na amostra de chamote a perda ao rubro é zero porque se trata de uma argila queimada. Com os resultados obtidos anteriormente, chega-se a um teor aproximado em fase vítrea de:

$$M_V = 100 - [52,26 + 3,8] = 43,94 \% \quad (3.2)$$

## 6. Dilatometria.

A sílica é constituída por átomos de silício e oxigénio ligados por ligações covalentes. Dependendo do arranjo dos átomos, a sílica cristalina pode na forma de quartzo, tridimite ou cristobalite. Todas estas fases são formadas pelos mesmos átomos com arranjos no espaço ligeiramente diferentes e é como consequência disso que cada uma das fases da sílica apresenta propriedades também ligeiramente diferentes. Na Figura 25 é apresentada a expansão térmica de algumas das fases polimórficas da sílica com o intuito de avaliar a dilatometria apresentada na Figura 26.

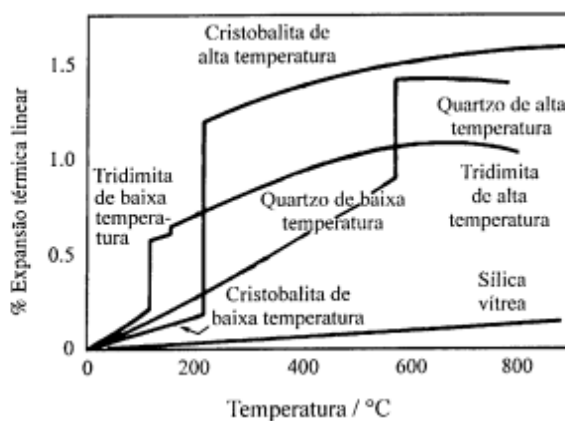


Figura 25 – Expansão térmica das fases polimórficas da sílica [7].

A inversão instantânea e reversível em toda a massa cristalina é acompanhada com uma pequena variação energética. A tridimite a 117 °C passa de  $\alpha$  a  $\beta$  e a 160 °C a tridimite  $\beta$  passa a tridimite  $\gamma$ .

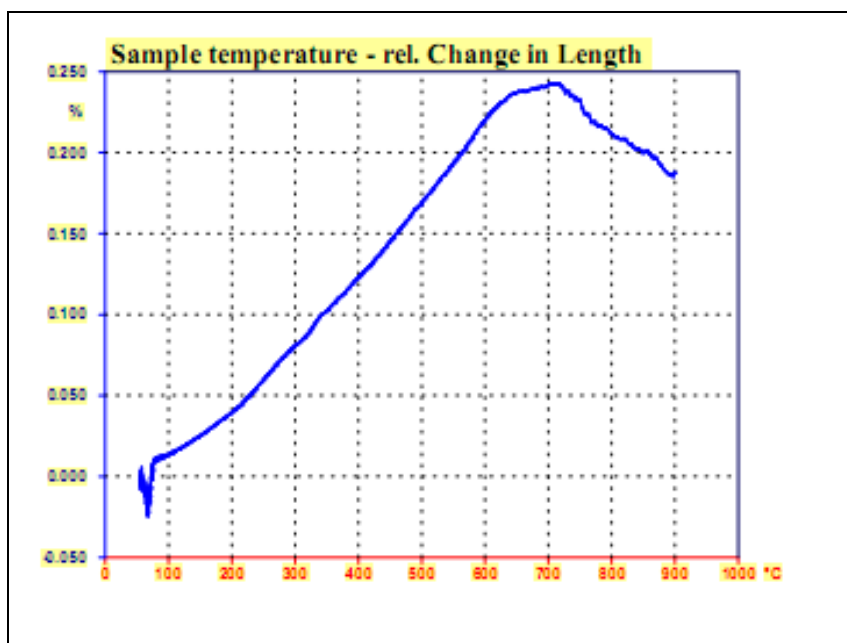


Figura 26 – Dilatometria da amostra da chamote.

Através da Figura 26 não é possível quantificar o teor em tridimite porque não ocorre nenhuma expansão térmica referente a esta fase. Isto indica que o teor em tridimite existente na amostra deve ser baixo, o que estaria de acordo com o resultado apresentado pela quantificação por DRX (embora para o quartzo).

## 7. Microscopia eletrônica de varrimento e EDS.

A microestrutura da amostra de chamote cozida a 1200 °C, durante 200 min, após ter sido polida foi caracterizada através de microscopia eletrônica de varrimento, no sentido de fornecer informações para a quantificação das fases cristalinas e da fase vítrea. Na Figura 27 é apresentado a microestrutura da chamote.

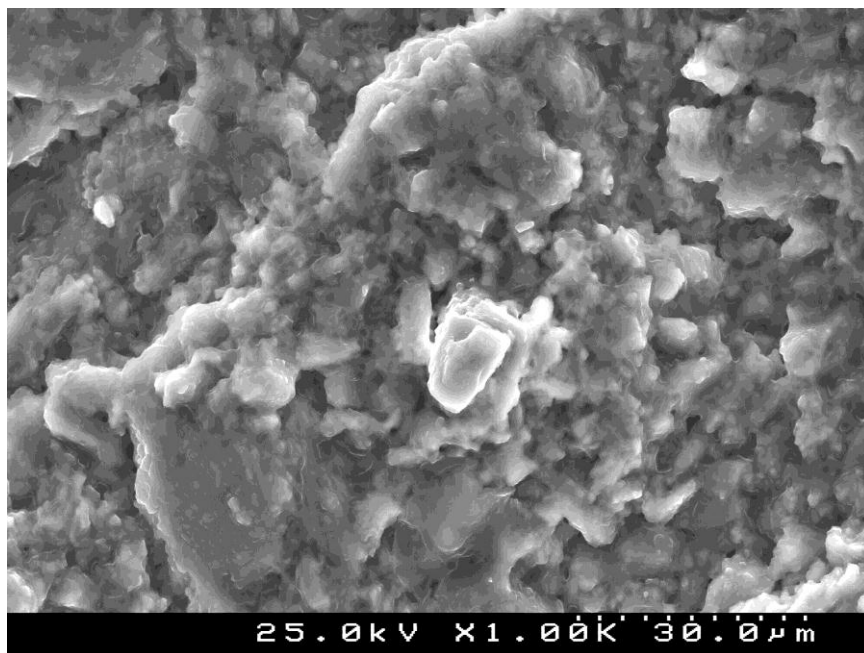


Figura 27 – Microestrutura da chamote cozida a 1200 °C.

Através da Figura 27 não foi possível quantificar as fases cristalinas nem a fase vítrea, isto acontece porque não é clara a visibilidade das fases constituintes da amostra de chamote.

Realizou-se então a análise média numa área de EDS sendo apresentada na Figura 28 e na tabela a análise composicional da chamote.

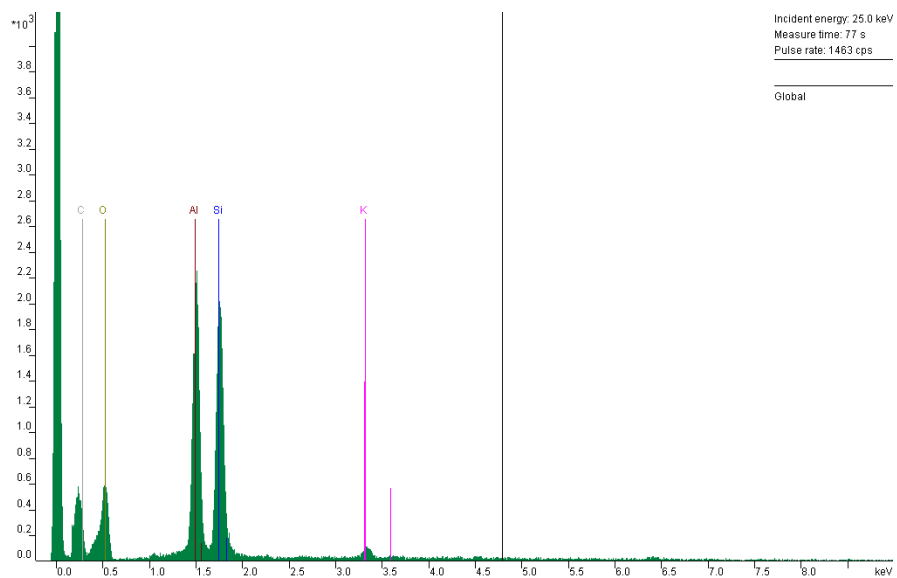


Figura 28 – Análise de área por EDS da chamote.

Tabela 18 – Composição global da chamote

EDS	
Elementos	% Atômica
Al	15,28
Si	19,43
O	64,77
K	0,52

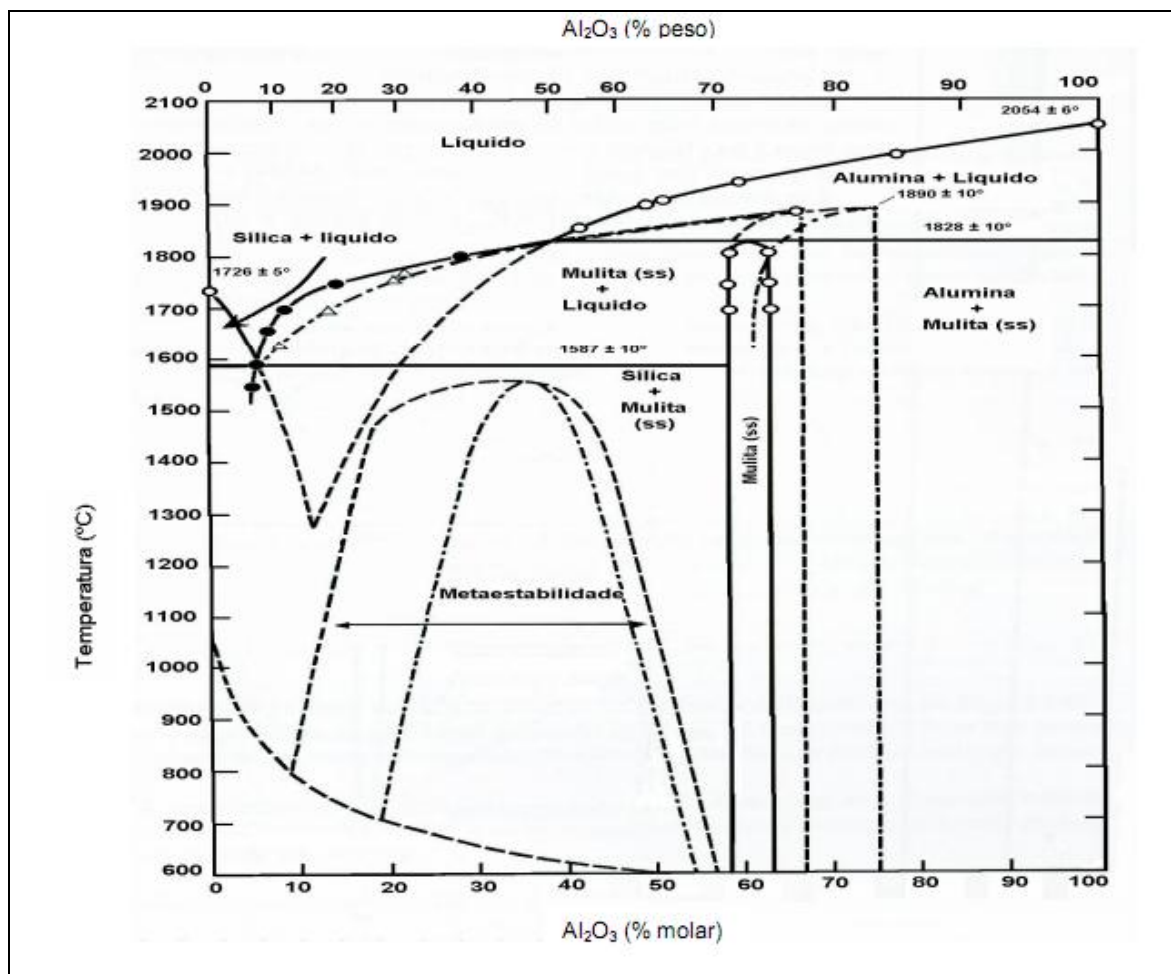


Figura 29 – Diagrama de fases do sistema  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  [28, 29].

Através da tabela chegou-se a uma relação ponderal de 60 % de  $\text{SiO}_2$  e 40% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , consultando os diagramas de fase do sistema  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ , chegou-se a conclusão que na chamote nessa composição a 1600 °C (temperatura que terá sido calcinado o pó de chamote antes de ser fornecido pela Smalticeram), existe 55% de mulite e 45 % de fase vítrea, isto se o teor de alumina for todo dissolvido na fase de mulite, se o sistema não arrefecer em equilíbrio (caso mais provável), então cerca de 8% de alumina é dissolvida na fase líquida então existirá 51% de mulite e 49 % de fase vítrea.

Os resultados obtidos por DRX estão próximos dos obtidos conjugando a informação retirada pela análise de EDS e pelos diagramas de fase. Este facto mostra que uma amostra com as características da amostra estudada é possível aplicar as calibrações realizadas com resultados satisfatórios.



## IV - Conclusão e trabalho futuro

Pretendia-se neste trabalho utilizar a difração de raios X para quantificar as fases presentes em cerâmicos tradicionais, constituídos por três fases maioritárias: mulite, quartzo e material vitrificado (fase vítrea). Optou-se pelo método do padrão interno, construindo-se as respectivas curvas de calibração. Em todos os casos foi utilizado o fluoreto de cálcio,  $\text{CaF}_2$ , como padrão. Para a construção das curvas de calibração do quartzo, utilizou-se uma amostra de quartzo puro. Para a de mulite, utilizou-se uma mulite sintética a qual mostrou a presença duma segunda fase, a alumina. Procedeu-se, à quantificação desta alumina pelo mesmo método, tendo-se obtido um valor de 3,85 % de alumina na amostra de mulite através da extrapolação da reta de calibração da alumina. Construiu-se a curva de calibração para a mulite e determinou-se a sua quantidade numa argila calcinada (chamote). O valor obtido foi de 52,3 %. Este material, chamote, contém também sílica, mas na variedade tridimite. Com esta limitação (a curva de calibração da sílica foi feita com quartzo), determinou-se uma possível concentração de tridimite, obtendo-se 3,8 %, valor este bastante baixo, mas de acordo com a intensidade relativa dos picos de difração. Por diferença, a quantidade de fase vítrea na chamote foi a diferença, tendo-se obtido o valor de 43,9%

A curva dilatométrica da chamote poderia servir para quantificar a tridimite presente, mas as transições alotrópicas da tridimite não foram detetadas. Isto confirma a baixa concentração de tridimite na amostra de chamote, mas não valida a sua quantificação.

As observações microestruturais por microscopia eletrónica de varrimento (SEM) poderiam ajudar a quantificar as fases presentes na chamote. Preparou-se uma amostra de chamote para observação em SEM, mas não foi possível distinguir claramente as diversas fases presentes. No entanto, através da análise global por EDS foi possível quantificar a fase vítrea utilizando o diagrama de fases no sistema  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  que foi de 45 ou 49% conforme o arrefecimento do sistema.

Com este trabalho realçou-se uma vez mais a enorme capacidade que a análise difractométrica apresenta na caracterização de materiais e também algumas das suas limitações. A enorme capacidade deste método ficou bem demonstrada nos exemplos apresentados, pois tratando-se duma análise de fases permite desde logo obter informação

sobre a composição química e mineralógica dos constituintes. Trata-se, porém, dum método relativamente demorado pela necessidade de se obter curvas de calibração bastante precisas. Para este objetivo ser atingido é fundamental uma adequada seleção das condições experimentais, nomeadamente, as substâncias padrão devem ser química e mineralogicamente idênticas às das fases a determinar na amostra, a preparação das amostras, as condições instrumentais e as de análise.

A metodologia simples e precisa que foi estabelecida para a análise difractométrica quantitativa das principais fases permitiu, de forma indireta o cálculo do teor de material vítreo presente no cerâmico. Os objetivos pretendidos com a aplicação desta metodologia foram assim atingidos. Foi possível implementar um método de análise que permite numa forma eficaz e, agora que as curvas de calibração estão disponíveis, relativamente rápida determinação dos teores das principais fases cristalinas presentes num cerâmico tradicional e de forma indireta, o teor em material vítreo.

A principal limitação do método utilizado consiste na dificuldade de o aplicar em diferentes amostras, isto é, para o método ser exato as fases mineralógicas presentes na amostra devem ser iguais às fases presentes nos padrões utilizados, o que nem sempre acontece.

Para futuros trabalhos sugere-se:

- a realização de uma curva de calibração para a tridimite.
- estudo mais aprofundado na análise por SEM com o intuito de permitir uma quantificação de fases.
- comparação dos resultados obtidos com o método de padrão interno com o método das relações de intensidade de referência.

## Referências Bibliográficas

- [1] A.T. Fonseca, “Tecnologia do Processamento Cerâmico”, Universidade Aberta, 2000.
- [2] W.F. Smith, “Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais”, 3ª edição, Mc. Graw-Hill, Lisboa, 1998.
- [3] D.K. Smith, “Metals Handbook”, vol. 10, Diffraction Methods, 1981.
- [4] L.D. Bish, “Reviews in Mineralogy”, vol. 20, Modern Powder Diffraction, The Mineralogical Society of America, Washington, D.C., 1989.
- [5] J.R. Connolly, “Introduction to Quantitative X-Ray Diffraction Methods”, Introduction to X-ray Powder Diffraction, EPS400-001 Spring 2010.
- [6] C. Gomes, “Argilas Aplicações na Indústria”, Aveiro, 2002.
- [7] W.D. Callister Jr, “Materials Science and Engineering – an Introduction”, 2nd Ed., J. Wiley, 1991.
- [8] J. Hlavác, “Silicon Dioxide, The Technology of Glass and Ceramics: An Introduction. Glass Science and Technology 4”, Elsevier, 1983, p 13-20.
- [9] M.Y. Chiang, P.D. Birnie, D.W. Kingery, “Physical Ceramics: Principles of Ceramic Science Engineering”, New York: John Wiley and Sons, 1997.
- [10] R.X. Fischer, H. Schneider, D. Voll, “Formation of Aluminum Rich 9:1Mullite and its Transformation to low Alumina Mullite upon Heating”, Journal of the European Ceramic Society, v.16, p. 109 – 113, 1996.
- [11] W.E. Cameron, “Mullite: A Substituted Alumina”, American Mineralogist, v.62, nº 7 – 8, p. 747 – 55, 1977.
- [12] L.A. Veiga, “Os Cem Anos dos Raios X em Portugal”, Simpósio Comemorativo dos 100 Anos da Descoberta dos Raios X, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 1995.
- [13] A.F. Padilha, “Materiais de Engenharia Microestrutura e Propriedades”, Hemus, 2000.
- [14] M. Fransen, “Faster X-Ray Powder Diffraction Measurements”, American Laboratory, February, 2002.
- [15] R. Jenkins, “Modern Powder Diffraction”, Mineralogical Society of America, cap. 2, p. 19 – 43, Washington D.C., 1989.
- [16] F.S. Borges, “Elementos de Cristalografia”, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1982.

- [17] M.O. Braga Reis, “Análise por Difraccção de Raios X”, Curso Técnicas de Caracterização Química e Físico-Química de Materiais, LNEC, Lisboa, 1994.
- [18] W. Pitschke, H. Hermann, N. Mattern, “The Influence of Surface Roughness on Diffracted X-ray Intensities in Bragg-Brentano Geometry and its Effect on the Structure Determination by means of Rietveld Analysis”, *Powder Diffraction*, 8, p. 75 – 83, 1993.
- [19] G.W. Brindley, “On the Effect of Grain or Particle Size on X-ray Reflections”, *Philos. Mag.* 26, p. 347 – 369, 1945.
- [20] A.W. Dollase, “Correction of Intensities for Preferred Orientation in Powder Diffractometry: Application of the March Model”, *J. Appl. Cryst.*, 19, p. 267 – 272, 1986.
- [21] B. Borie, “An Estimate of the Surface Roughness Effect”, *J. Appl. Cryst.*, 14, p. 219 – 22, 1981.
- [22] F. Theobald, “L’Agitation Thèrmique des Atomes”, *Cristallographie pour la Chimie et les materiaux. Diffraction*, Publications Universitaires Scientifiques, p. 386 – 371, 1989.
- [23] C.J. Taylor, E. C. Matulis, “Absorption Contrast Effects in the Quantitative XRD Analysis of Powder by Full Multiphase Profile Refinement”, *J. Appl. Cryst.*, 24, p. 14 – 17, 1991.
- [24] D. Minichelli, “The Quantitative Phase Analysis of Clay Minerals by X-Ray Diffraction: Modern Aspects of Industrial Routine Control”, *Clay Minerals*, 17, p. 401 – 408, 1982.
- [25] I. Shigaki, M. Sawada, K. Yoshioka, “Quantitative Analysis of Crystalline Minerals in Iron Ore Sinter by X-ray Internal Standard Method”, *Technical Report* 1987
- [26] D.L. Bish, J. E. Post, “Quantitative mineralogical analysis using the Rietveld full-pattern fitting method”, *American Mineralogist*, volume 78, pages 932-940, 1993.
- [27] S.J. Chipera, D. L. Bish, “A full pattern quantitative analysis program for X-ray powder diffraction using measured and calculated patterns”, *J. App. Cryst.* 2002.
- [28] A. M. Segadães, “Diagrama de Fases – Teoria e aplicações em Cerâmica”, Edgard Blucher Ltd, 1987.
- [29] J. L. Batista, R. F. Silva, “Diagrama de Fases”, Universidade de Aveiro, 1993.
- [30] <http://webmineral.com/>, acedido 10/12/2011.

# Anexo 1

## Avaliação qualitativa das substâncias utilizadas.

A tabela seguinte apresenta as características das fases identificadas neste trabalho: sistema cristalino, valores dos eixos coordenados, grupo espacial e densidade [30].

Tabela 19 – Características das substâncias analisadas neste trabalho.

Substâncias	Tridimite	Alumina	Mulite	Fluoreto de cálcio
Sistema cristalino	Triclínico	Romboédrico	Ortorrômico	Cúbico
a, b, c (Å)	9,932 17,216 81,864	4,751 – 12,97	7,579 7,682 2,886	5,463
$\alpha, \beta, \gamma$ (°)	90 90 90	90 90 120	90 90 90	90 90 90
Grupo espacial	F1	R3c	Pbam	Fm3m
Densidade calculada (gcm <sup>-3</sup> )	2,35	4,01	3,16	3,18